

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PRODUÇÃO DA LIGA TERNÁRIA Nd-Fe-B VIA REDUÇÃO-DIFUSÃO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA


WALDYR RISTOW JUNIOR

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1992

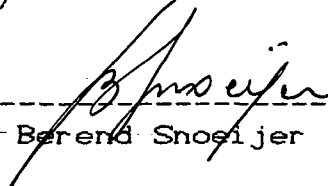
PRODUÇÃO DA LIGA TERNÁRIA Nd-Fe-B VIA REDUÇÃO-DIFUSÃO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FABRICAÇÃO
MECÂNICA, APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA



Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein - Orientador

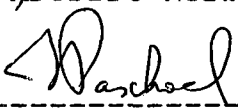


Prof. Dr. Ing. Berend Snoeljer - Coordenador do Curso

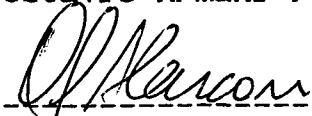
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein - Presidente



Prof. Dr. Ing. José Octávio Armani Paschoal



Prof. Dr. Eng. Orestes Estevam Alarcon



Prof. PhD César Vitório Franco

Dedico este trabalho

- _ a Deus, por ser esta a primícia dos meus estudos;
- _ à minha mãe que tanto se empenhou para me permitir estudar;
- _ à minha querida esposa pelo zelo, dedicação e compreensão;
- _ aos meus amados filhos Ruth e André.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, a quem pertence a terra e tudo o que nela se contém, o mundo e os que nêle habitam;
- Ao prof. Aloísio Nelmo Klein pela orientação, amizade e compreensão;
- Ao prof. Berend Snoeijer pela oportunidade concedida de me ausentar do laboratório durante algumas horas semanais para a realização do curso de graduação;
- Ao colega Paulo Antônio Pereira Wendhausen pelas constantes discussões e incentivo;
- Ao prof. César Vitório Franco pelas discussões referentes a etapa de lavagem do pó da liga;
- Ao colega Marcos Flávio de O. Schiefler F^{co} pela sua valiosa colaboração durante o início do trabalho experimental;
- Aos bolsistas Junior Gervásio Justino, Paulo Vitorino e "Nico" (Nilton César Pereira) pela dedicação e sugestões em cada etapa do trabalho experimental;
- A Marco Antônio P. dos Reis e Aicha Yasin Ali pela acolhida em sua casa;
- Ao colega Otelo do Laboratório de difração de raio-x do Instituto de Física da UFRGS pelas análises de difração de raio-x;
- A José Gomes Fernando Landgraff (IPT-SP) pelas discussões e disponibilidade das facilidades laboratoriais;
- Ao prof. José O. A. Paschoal (IPEN-SP) pelo fornecimento do Nd_2O_3 nacional e pela disponibilidade das facilidades laboratoriais;

- A Mesbla Aviação e Equipamentos pelas análises com WDS nos laboratórios da Cameca - França;
- A Philips Medical System e Embraco pelas análises em microscópio eletrônico de varredura e EDS;
- Ao prof. Arno Blass pela sua prestimosa colaboração corrigindo o texto;
- A Eneida da Graça Guilherme pelo apoio na obtenção de bibliografia;
- Aos bolsistas Fernanda de Biasi e Márcio Mafra pela execução dos desenhos;
- Ao colega Cláudio Coelho pelo apoio na ordenação das referências bibliográficas;
- A amada Marielza pelo apoio no trabalho de digitação e por tanto empenho e compreensão em todo tempo e também nas horas mais difíceis;
- Aos colegas do LABMAT e a todos aqueles que direta ou indiretamente participaram na execução deste trabalho.

ÍNDICE

1 .	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2 .	DESENVOLVIMENTO DOS ÍMÃS A BASE DE Nd-Fe-B	6
2.1	Propriedades Magnéticas dos ímãs	6
2.2	Desenvolvimento da Liga Nd-Fe-B	12
2.3	Considerações sobre a Composição Química	19
2.3.1	Fases presentes nos ímãs e seus efeitos nas propriedades magnéticas	19
2.3.2	Efeito da composição e de alguns elementos de liga nas propriedades magnéticas	28
2.4	Solidificação da Liga	35
2.5	Processos de Obtenção da liga Ternária Nd-Fe-B	39
2.5.1	Fusão	39
2.5.2	Processo de redução calciotérmica	42
2.5.3	Comparação entre os dois processos	49
2.5.4	Escolha do elemento redutor	51
3 .	PRODUÇÃO DE ÍMÃS A BASE DE Nd-Fe-B POR METALURGIA DO PÓ	54
3.1	Introdução	54
3.2	Preparação da Liga	54
3.3	Pré-moagem	55
3.4	Moagem	56
3.5	Controle e Ajuste da Composição	56
3.6	Alinhamento das Partículas e Compactação	57
3.7	Sinterização e Tratamento Térmico	58
3.8	Usinagem	60

3.9 Recobrimento Anti-corrosão	60
3.10 Magnetização Final	61
4 . PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	62
4.1 Preparação das Ligas	62
4.1.1 Processo de redução-difusão calciotérmica	66
4.1.2 Eliminação dos resíduos do processo R-D	68
4.1.3 Moagem	70
4.1.4 Compactação sob campo magnético	70
4.1.5 Sinterização e tratamento térmico	72
4.2 Análises Realizadas	73
4.2.1 Caracterização da liga quanto as fases presentes	73
4.2.2 Determinação da composição química	75
4.2.3 Cálculo do rendimento do processo	76
4.2.4 Determinação do tamanho de partícula e distribuição granulométrica	77
4.2.5 Observação de domínios magnéticos	78
4.2.6 Determinação da densidade	79
5 . RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1 Otimização do Processo de Obtenção da Liga	80
5.1.1 Influência do excesso de Ca	80
5.1.2 Influência da temperatura de reação	91
5.1.3 Influência do excesso de Nd	98
5.1.4 Influência do tempo de permanência a temperatura de reação	101
5.2 Eliminação dos Resíduos do Processo R-D.....	107

5.2.1 Lavagem com H_2O	108
5.2.2 Lavagem com EDTA	110
5.3 Moagem	114
5.4 Sinterização	116
6 . CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	119
6.1 Conclusões	119
6.2 Sugestões de continuidade	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

RESUMO

Estudou-se o processo de obtenção da liga ternária Nd-Fe-B via redução-difusão calciotérmica. As variáveis - tempo, temperatura, excesso de cálcio e excesso de neodímio foram avaliadas. Foi produzido pó dessa liga para obtenção de ímãs, via metalurgia do pó. As principais etapas envolvidas no processo foram: i-) produção da liga via R-D; ii-) trituração da liga ; iii-) retirada dos resíduos do processo (lavagem do pó); iv-) moagem. Também foi estudado um processo alternativo de retirada de resíduos da reação R-D.

A caracterização da liga foi feita através de análise química, microestrutural e de difração de raio-x. Os elementos Ca, Nd e Fe foram analisados via espectrômetro de energia dispersiva (EDS). Os elementos O e B foram analisados via espectrômetro de comprimento de onda dispersivo (WDS). A análise microestrutural foi feita por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. As fases anisotrópicas e magnética dura foram analisadas utilizando-se luz polarizada. A difração de raio-x permitiu concluir sobre a cristalinidade da liga, verificar a presença da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a presença de ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) e de óxidos remanescentes do processo de lavagem do pó.

Utilizando-se temperatura de 1100°C , tempo de reação de 5 horas, 50% de excesso de cálcio, lavagem convencional com água sob atmosfera de argônio e lixiviação ácida, foi possível obter-se um alto rendimento, e portanto, um pó com composição química comparável com a da liga comercial $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. O residual máximo de cálcio foi de 8700 ppm e mínimo de 2750 ppm e oxigênio máximo de 6770 ppm em amostras sinterizadas a 1080°C por 1 hora.

ABSTRACT

The calciothermic reduction-diffusion process to obtain the Nd-Fe-B ternary alloy was studied. The following variables were considered: reaction time and temperature and calcium and neodymium excess. Powders from R-D alloy were produced to be applied in the compaction of magnets by powder metallurgy process. The steps involved in the process are: i-) production of the alloy via R-D; ii-) trituration of the alloy; iii-) washing out of the residues from the powder; iv-) milling. An alternative process of powder washing was studied. The alloys were characterized through chemical and microstructural analysis and x-ray diffraction. The chemical analysis to determine the content of the Ca, Nd and Fe elements was made by energy dispersive x-ray spectrometry. The O and B contents were determined by wave dispersive x-ray spectrometry. For microstructural analysis, optical microscopy and scanning electron microscopy were utilized. The anisotropic phases and the hard magnetic phase were analysed by polarized light. The alloy crystallinity, the presence of the soft magnetic phase Fe- α and the remaining oxides from the washing process were verified by x-ray diffraction.

By using temperature of 1100°C, reaction time of 5 hours, 50% calcium excess, conventional washing with water under argon atmosphere and acid leaching, it was possible to obtain high reaction yield, producing a powder with chemical composition comparable to the Nd₁₅Fe₇₇B₈, with a maximum calcium residual of 8700 ppm and a minimum of 2750 ppm, and maximum oxygen content of 6770 ppm measured in samples after sintering at 1080°C for 1 hour.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nos últimos 30 anos, o avanço no valor do produto energia tem sido obtido pelas ligas terra rara-metal de transição (TR-MT). Nessas ligas, os elementos TR são os responsáveis pela anisotropia magneto-cristalina, que é a propriedade que confere a coercividade aos ímãs, enquanto que os MT contribuem com a magnetização ou remanência dos ímãs.

Dentre as ligas TR-MT, a liga SmCo_5 foi a que deu início às pesquisas a esta classe de ímãs, e seu valor de produto energia $(BH)_{\text{max}}$ atingiu o dobro daquele dos Alnicos (13 MGOe dos Alnicos para 28 MGOe do SmCo_5). As ligas TR-Co alcançaram uma participação no mercado de ímãs permanentes da ordem de 30% das vendas de ímãs, considerando as classes TR-Co, Alnico e ferrites permanentes.

Em 1983 foi anunciado quase que simultâneamente pela Sumitomo e General Motors, a descoberta da liga Nd-Fe-B. Essa liga, processada via metalurgia do pó, rota seguida pela Sumitomo, apresentou um produto energia de 36 MGOe, o mais alto obtido até o momento, fig. 1. A busca por outra alternativa de TR e MT para substituição do Sm e Co foi fortemente motivada pelo fator econômico. Como pode ser visto na tabela 1, a ocorrência do óxido de neodímio nos minérios de TR é bem maior do que a do óxido de samário. Além disso, o óxido de neodímio é um subproduto da extração de Ce, La, Y. Nesse caso, apenas a sua purificação

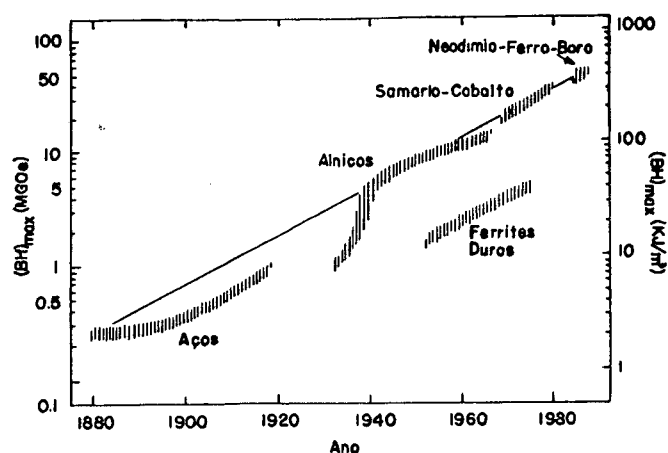


Fig. 1 - Evolução do produto energia $(BH)_{\max}$ no tempo.

[1]

ELEMENTO	MONAZITA (Austrália)	BASTNASITA (EUA)	GRUPO
La	23,0	32,0	Cério
Ce	46,5	49,5	
Pr	5,1	4,2	
Nd	16,4	13,0	
Sm	2,3	0,8	
Eu	0,07	0,11	Ítrio
Gd	1,7	0,15	
Tb	0,16	0,12	
Dy	0,52		
Ho	0,09		
Er	0,13		
Tm	0,013		
Yb	0,061	0,015	
Lu	0,006	—	
Y	2,0	0,1	

Tab. 1 - Ocorrência das terras raras (TR) nos minérios monazita e bastnasita. [2]

necessita de instalação à parte. O ferro por sua vez, é quase que inextinguível na crosta terrestre, diferentemente do cobalto,

cujas reservas estão no Zaire, uma zona de conflitos, o que influencia diretamente o seu custo, aumentando-o extraordinariamente.

Em 1989, a demanda global para todos os tipos de ímãs permanentes foi superior a dois bilhões de dólares. A demanda total para esses produtos tem crescido de 10-12% ao ano. Das quatro categorias de ímãs permanentes (ferrites, Alnicos, TR-Co e Nd-Fe-B), a parte do mercado para Nd-Fe-B tem expandido 100% anualmente. As vendas desses ímãs, sinterizados e consolidados com polímeros, atingiram 160 milhões de dólares em 1988, praticamente a metade do volume das vendas dos ímãs TR-Co (315 milhões de dólares), que já estavam sendo comercializados desde 20 anos atrás.

A liga Nd-Fe-B tem motivado vários grupos de pesquisas de empresas, universidades e institutos ao redor do mundo, para o estudo de suas propriedades e melhoria das mesmas através de variações da sua composição química. O principal objetivo dos estudos hoje têm sido a busca do aumento da sua temperatura Curie (T_c) e de sua resistência à corrosão e oxidação.

A principal técnica de produção da liga até o momento tem sido a fusão por indução sob atmosfera de argônio ou vácuo. Alguns estudos têm sido feitos buscando obter a liga utilizando diretamente o óxido de neodímio na forma de pó. Isto é possível utilizando o processo conhecido como redução calciotérmica, que já foi desenvolvido, com sucesso, para a obtenção da liga SmCo_5 . No caso da liga Nd-Fe-B há um agravante, que é a presença de uma fase rica em neodímio, necessária para conferir a alta coercividade do ímã, mas que é local de oxidação preferencial. Essa fase dificulta principalmente o passo de eliminação dos resíduos provenientes da

redução. Os poucos trabalhos publicados sobre a obtenção dessa liga via redução calciotérmica mostram resultados competitivos em termos de propriedades magnéticas. Tem sentido desenvolver trabalhos procurando estabelecer essa rota, pois é de mais baixo custo que a de fusão. Além disso, o Brasil figura como um dos países que possui uma das grandes reservas de monazita, um dos minérios de onde são extraídos os elementos TR, tabela 2.

RESERVA MUNDIAL DE TERRAS RARAS (kTon)					
MONAZITA			BASTNASITA		
Brasil	1000		EUA	5000	
Austrália	500		RP China	35000	
Índia	3000		África	250	
Outros	500		Outros	?	
Total	5000		Total	40250	
ABUNDÂNCIA RELATIVA NA CROSTA TERRESTRE (ppm)					
Ni	Sn	Co	Pb	Ag	
80	40	25	16	0,1	
Ce	La	Nd	Sm		
46	28	24	6,5		

Tab. 2 - Reservas mundiais de minérios e abundância relativa dos elementos terras raras. [3]

A liga produzida sob licença da Sumitomo, $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, apresenta três fases principais: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{1+6}\text{Fe}_4\text{B}_4$ e fase rica em Nd. Durante o resfriamento poderá haver precipitação de Fe- γ passando a Fe- α a temperatura ambiente. Essa fase é prejudicial e deve ser evitada, pois funciona como ponto de nucleação de domínios reversos. Com um tratamento térmico adequado, o Fe- α pode ser completamente eliminado por uma reação peritética. Trabalhos recentes têm mostrado que melhores valores de coercividade são obtidos com ligas cuja composição, na temperatura de sinterização,

recaia numa região de apenas duas fases, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e fase rica em Nd.

De modo geral, tem sido aceito que um tratamento térmico pós-sinterização é necessário para conferir ao ímã o aumento de coercividade necessário. O efeito desse tratamento térmico sobre a microestrutura é hoje objeto de muitas investigações.

O presente trabalho tem como objetivo aplicar os conhecimentos adquiridos na produção via redução-difusão calciotérmica (R-D) da liga SmCo_5 , desenvolvida no LABMAT, à produção da liga Nd-Fe-B. Parâmetros como tempo, temperatura, excesso de Nd e excesso de Ca, bem como algumas variações de parâmetros do processo de eliminação dos resíduos (lavagem) como o meio de lavagem, a atmosfera, e o tamanho inicial de partícula e suas influências na microestrutura da liga resultante foram estudados.

A motivação para o desenvolvimento do presente trabalho é devida à possibilidade de utilização de insumos nacionais (pó de Nd_2O_3 , pó de Fe e pó de Fe-B), bem como de, a partir dessa liga, obter-se ímãs com propriedades competitivas.

CAPITULO 2

DESENVOLVIMENTO DOS IMÃS A BASE DE NEODIMIO-FERRO-BORO

2.1 - Propriedades Magnéticas dos ímãs

Inicialmente devemos fazer separação entre ímãs magneticamente moles e ímãs magneticamente duros. Comparando-se as curvas de magnetização induzida M versus campo aplicado H , a diferença é bastante clara. Os ímãs magneticamente moles apresentam um laço de histerese estreito com uma coercividade H_c tão pequena quanto possível. Dessa forma, a magnetização acompanha a variação do campo aplicado quase sem histerese, ou seja, sem perdas. Para os ímãs magneticamente duros, o laço de histerese apresenta uma área bem maior sob a curva, fig. 2. A coercividade é tão alta quanto possível e a forma do laço de histerese no segundo quadrante é a de um retângulo. Em princípio, quanto mais retangular a curva, melhor será o ímã magneticamente duro, ou ímã permanente. Além da coercividade, outras propriedades magnéticas como a remanência e o produto energia são consideradas importantes na avaliação de um ímã permanente.

Os ímãs permanentes podem ser classificados, até o momento, dentro de três gerações [4]. A primeira geração é a dos aços alto carbono, que foram melhorados posteriormente pela adição de elementos de liga, como tungstênio e cromo. Esses aços eram temperados a partir de 1000°C , conferindo-se-lhes assim um aumento

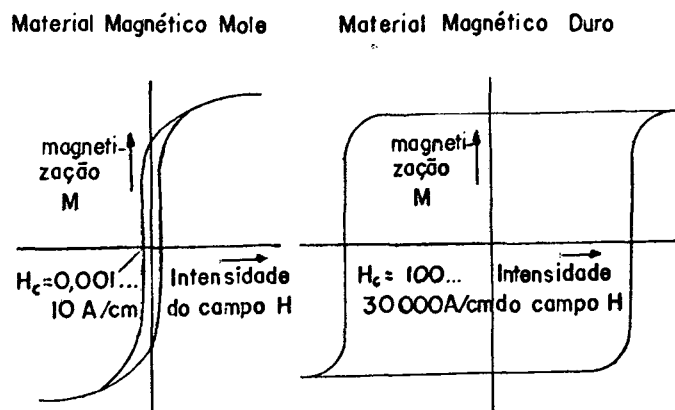


Fig. 2 - Comparação entre os laços de histerese para um ímã magneticamente duro e um magneticamente mole. [5]

nas propriedades mecânicas e dureza magnética. A transformação martensítica, associada à dispersão de carbonetos, inibe o movimento das paredes de domínios, conferindo assim a propriedade de coercividade aos aços. O produto energia desses aços é de $2,5 \text{ kJ/m}^3$. A segunda geração dos ímãs permanentes é a dos aços MK, inventados por Mishima em 1931. Esses aços são similares à liga Fe-Ni-Al, com uma composição muito próxima de Fe_2NiAl . As propriedades magnéticas desses aços são bastante estáveis e apresentam o dobro da coercividade dos aços desenvolvidos anteriormente para fins magnéticos. O produto energia desses aços alcançou 10 kJ/m^3 . Esses aços foram a base para o desenvolvimento de materiais com propriedades magnéticas consideravelmente melhores. Isso foi conseguido pela adição de cobalto na faixa de 3-40%, passando a ser chamados de Alnico. Esses materiais continuam em uso até hoje. Suas boas propriedades magnéticas são devidas a uma microestrutura bifásica, conseguida por um tratamento térmico com resfriamento controlado a partir de 1200°C ,

seguido de um recozimento a 600°C . As fases constituintes são ambas cúbicas de corpo centrado, sendo uma delas Fe-Co (α'), que é fortemente ferromagnética, e a outra Ni-Al (α), que possui propriedades magnéticas muito fracas. O diâmetro da fase magnética é da ordem da largura das paredes de Bloch (aprox. 30 nm), e tem uma grande anisotropia de forma. Independentemente dos ímãs de Alnico, tem havido um grande esforço para desenvolver os ímãs ESD (Elongated Single Domain) compostos de agulhas muito finas de Fe ou Fe-Co consolidados por metais moles, como o chumbo. Essas agulhas são obtidas por uma precipitação preferencial da fase rica em Fe ou em Co ao longo do eixo $\langle 100 \rangle$ durante o resfriamento da liga em campo magnético da ordem de 400 kA/m. A coercividade dos ímãs Alnico e ESD tem origem na anisotropia de forma das partículas finas alongadas, e é da ordem de 170 kA/m para o Alnico anisotrópico e 140 kA/m para o Alnico de estrutura colunar. A terceira geração dos ímãs permanentes tem como fonte de alta coercividade a sua imensa anisotropia magneto-cristalina. Representantes dessa classe são os compostos MnAl, MnBi, ferrites de Ba e Sr, SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Uma descrição mais detalhada da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ será dada na seção 2.6. Esta fase é o principal constituinte dos ímãs Nd-Fe-B.

Os ímãs Nd-Fe-B são ímãs permanentes que apresentam, até o momento, o mais alto produto energia obtido, 320 kJ/m^3 (40 MGOe) na produção em massa e 400 kJ/m^3 (50 MGOe), em laboratório [4].

Para um melhor entendimento das propriedades magnéticas mencionadas acima, e que serão mencionadas no texto, será dada a seguir uma breve descrição das mesmas.

a-) Remanência B_r

Ao aplicar-se um campo magnético externo em um ímã permanente desmagnetizado, este atingirá um ponto onde a inclinação da curva $B \times H$ não apresentará mudança significativa. Este ponto é chamado de indução de saturação B_s , fig. 3. Reduzindo-se o campo externo H a zero, a indução magnética cai para o valor B_r , chamada indução residual ou remanência. Esta nos dá uma idéia da "retentividade do magnetismo pelo material", ou seja, a densidade de fluxo que permanece no material, após ser removido o campo magnetizante.

Durante a magnetização do ímã permanente, à medida que vai sendo aplicado o campo externo, ocorre um alinhamento dos

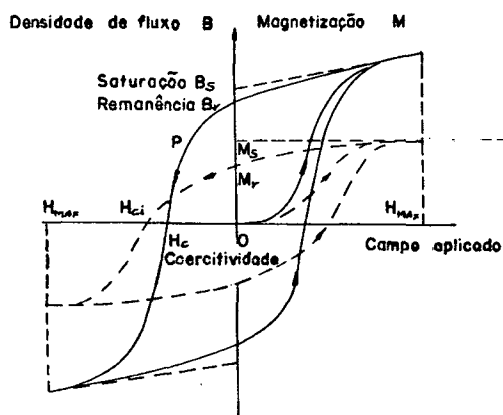


Fig. 3 - Principais propriedades magnéticas dos ímãs permanentes.

momentos magnéticos dos átomos ou íons, produzindo a magnetização (momento magnético por unidade de volume) M . Quando o alinhamento máximo é alcançado, tem-se a magnetização de saturação M_s , fig.3. A densidade de fluxo B é determinada por M e pelo campo aplicado H , sendo estas três quantidades relacionadas pela expressão

$$B = H + 4\pi M \quad (1)$$

A densidade de fluxo B não atinge um ponto de saturação bem definido, já que um aumento em H sempre produz um aumento em B . No entanto, a magnetização atinge um ponto de saturação e, quando isso ocorre, a variação de B é muito pequena. Assim é possível, por extrapolação, definir o valor B_s . Na curva $M \times H$, quando o campo aplicado é removido, obtém-se a magnetização remanente M_r .

b-) Coercividade H_c

Numa curva de histerese, aplicando-se um campo reverso a partir de B_r , a indução diminuirá até o valor zero, encontrando-se o valor de campo desmagnetizante igual a H_c ou coercividade. A coercividade H_c corresponde ao valor do campo magnético necessário para "obrigar" o material a voltar à indução zero. Ela pode ser entendida como a resistência do material a se desmagnetizar.

Na fig.3, a curva $M \times H$ fornece H_{ci} , que corresponde à coercividade intrínseca do material. Esta é geralmente maior que H_c . Para alguns ímãs permanentes $H_{ci} \gg H_c$ e, para os materiais magneticamente moles, para os quais a coercividade é menor, $H_{ci} \simeq H_c$.

c-) Produto Energia $(BH)_{max}$

A qualidade de um ímã é normalmente especificada pelo seu produto energia, que é definido como o produto da densidade de fluxo B pelo campo reverso H , no segundo quadrante da curva de histerese. O desenvolvimento dos ímãs permanentes tem sido, na

realidade, uma busca de materiais com o produto $(BH)_{\max}$ sempre crescente, mas mantendo propriedades mecânicas que permitam a fabricação de ímãs nas formas desejadas e com um custo que seja competitivo com os já existentes. A partir dos valores de B e H do segundo quadrante, onde o campo aplicado é oposto à densidade de fluxo, traça-se a curva $(BH)_{\max} \times B$. Esta curva apresenta um ponto de máximo correspondendo ao valor $(BH)_{\max}$ ou produto energia, fig.4. Esta curva é muito importante para o projetista do

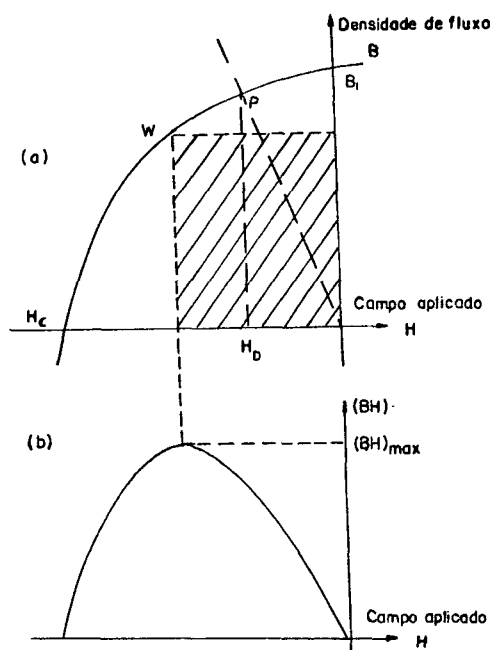


Fig. 4 - -Determinação do produto energia $(BH)_{\max}$. [6]

circuito magnético em que será aplicado o ímã. Em função da forma do ímã e do campo desmagnetizante H_d a que o mesmo estará sujeito, calcula-se o seu ponto de operação P. Para um circuito magnético aberto, mostra-se que o volume do ímã que é necessário para produzir um dado campo em um dado espaço vazio (gap) é um mínimo quando o produto energia (BH) do ímã é máximo. Isso significa que, quando se quer um ímã que deva produzir um campo magnético em um

espaço vazio, da maneira mais eficiente possível, seu ponto de trabalho W deve coincidir com o valor $(BH)_{\max}$.

2.2 - Desenvolvimento da Liga Nd-Fe-B

Seguindo o desenvolvimento de ímãs permanentes com alto produto-energia, foram iniciados estudos, nos anos 60, para identificação de ligas com fases que possuísem anisotropia cristalina, preferencialmente de reticulado hexagonal ou tetragonal, que combinassem alta saturação magnética (M_s) com alta anisotropia magneto-cristalina K . O objetivo era encontrar ímãs que possuísem uma coercividade maior do que a dos ímãs existentes na época, cuja coercividade era originada na anisotropia de forma das fases presentes.

Vários fatores dirigiram os estudos aos compostos intermetálicos a base de TR:

- i-) vários elementos TR exibem ordenamento magnético e um grande momento magnético a alta temperatura;
- ii -> devido a grande diferença entre os raios atômicos das TR e os elementos Mn, Fe, Co e Ni, há uma tendência para formar compostos intermetálicos nos sistemas binários terra-rara - metal de transição 3d;
- iii-> Trabalhos anteriores haviam mostrado que muitos compostos intermetálicos entre os elementos TR-MT 3d apresentam ordenamento magnético devido ao acoplamento entre os momentos magnéticos das TR com os do MT 3d.

Nesse sentido foram encontrados compostos intermetálicos do tipo TR_2MT_{17} , $TRMT_5$, TR_2MT_7 , com estrutura hexagonal. Para a produção dos ímãs permanentes, esses compostos devem apresentar as seguintes propriedades:

- i -> alto valor de saturação magnética, a fim de prover campos magnéticos intensos (para aplicação em alto falantes, por exemplo);
- ii -> alta anisotropia magneto-cristalina com um único eixo cristalográfico de fácil magnetização, a fim de permitir o alinhamento de todos os momentos magnéticos;
- iii -> alto valor para a temperatura Curie T_c , para permitir propriedades magnéticas estáveis quando operarem em alta temperatura (como em motores elétricos, por exemplo).

Dentre as ligas candidatas a ímãs permanentes, as ligas $TRCo_5$ e TR_2Co_{17} foram as escolhidas. Dentre as opções de TR, as ligas com Sm foram as que apresentaram melhores resultados. Essas ligas são preparadas por metalurgia do pó, dada a facilidade de alinhamento magnético das partículas quando da compactação em campo. Os ímãs $SmCo_5$ e Sm_2Co_{17} podem ser divididos em quatro grupos, dependendo se a fase primária é $SmCo_5$ ou Sm_2Co_{17} e se há ou não fase precipitada dentro dos grãos que operam como ancoradouro de paredes de domínios. Assim, comercialmente há os quatro tipos de ímãs: $SmCo_5$ mono-fase e multi-fase ; Sm_2Co_{17} mono-fase e multi-fase. Dentre esses, $SmCo_5$ mono-fase é o ímã mais comercializado. O ímã Sm_2Co_{17} mono-fase, produzido pela técnica de metalurgia do pó, não apresenta coercividade competitiva com o $SmCo_5$, mas adições de Cr e Mn promoveram um

aumento de tal forma na anisotropia magneto-cristalina que, associado ao uso de Fe, foi obtido um valor substancial de coercividade. No caso do SmCo_5 , as paredes de domínios magnéticos movem-se livremente dentro dos grãos dessa fase e a coercividade depende do forte efeito de ancoramento nos contornos de grão e também do pequeno número de pontos de reversão de domínios. Esse efeito, no entanto, não foi conseguido com o $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Mn,Cr})_{17}$ e assim não foi transferido para a produção comercial. Em 1977 foi desenvolvido o ímã $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ multi-fase. Com um tratamento térmico adequado obtém-se uma microestrutura composta de finos cristais hexagonais de $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,TM})_{17}$ na forma de plaquetas, onde TM são os metais de transição dos grupos 4B e 5B, com precipitados romboédricos de $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ e precipitados hexagonais de $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$. Essa classe encontrou aplicação industrial e é comercializado principalmente no Japão.

Seguindo o estudo dos intermetálicos de TR-MT, com as boas propriedades encontradas para os ímãs à base de Sm e Co, surgiram questões de ordem econômica: porque utilizar Sm como a base para os ímãs de TR se é encontrado em pouca quantidade nos minérios, se comparado a outros elementos mais abundantes nos mesmos minérios? E porque não substituir o Co, considerado um material estratégico cujas maiores reservas encontram-se no sul da África, uma região de constantes conflitos? O ideal seria substituir o Co pelo Fe, que é um elemento quase que inextinguível, e o Sm por Nd ou Pr, que são bem mais abundantes nos minérios de TR. Além dessas considerações de ordem econômica e política, ainda têm-se a vantagem de o Nd, o Pr, bem como o Fe (este último em muitos compostos metálicos), apresentarem momento magnético maior que o Sm e o Co.

Procurando, então, fazer tais substituições, foram iniciadas, ainda na década de 70, estudos sobre os compostos TR-Fe via técnica de metalurgia do pó. Os primeiros resultados foram publicados por Clark e colaboradores [7]. Trabalhando com a liga $TbFe_2$ amorfa conseguiram coercividade da ordem de $240kA/m$ ($3kOe$) no estado recozido. Essas ligas ainda não são de interesse comercial, já que o custo das TR pesadas, como o Tb, ainda é elevado. Do ponto de vista de propriedades magnéticas, o ordenamento magnético dos compostos TR-Fe é de tal forma que, para as TR leves, o acoplamento dos momentos magnéticos com o Fe produz altos valores de saturação. Por outro lado, os elementos TR leves formam poucos compostos intermetálicos com o Fe. Com isso, o desenvolvimento dos ímãs permanentes à base de TR-Fe via metalurgia do pó sofreu um grande retardo, podendo-se apontar as seguintes razões:

- i -) Fe forma poucos compostos intermetálicos com as TR;
- ii -) compostos estáveis de composição $TRFe_5$ não existem nos diagramas de fase;
- iii -) compostos que são estáveis como TR_2Fe_{17} , têm baixa temperatura Curie e anisotropia preferencialmente planar.

O estudo das fases binárias TR-Fe apresentou-se nada promissor e com isso foram buscadas outras alternativas, quais sejam:

- i -) estudar também fases metaestáveis ou em não-equilíbrio, ao invés de ficar limitado ao estudo das fases em equilíbrio;
- ii -) estudar os sistemas ternários e quaternários

buscando fases estáveis de interesse para a obtenção de ímãs permanentes.

Nessa nova fase muitos pesquisadores, aproveitando a experiência de Clark, começaram a utilizar a técnica de produção da liga por melt-spinning. Esta técnica consiste em um resfriamento rápido a partir da liga fundida, vazando-a sobre um disco de cobre resfriado com água, girando em alta velocidade. As velocidades de resfriamento obtidas são da ordem de 10^6 K/s, sendo o suficiente para estabilizar fases metaestáveis ou fora do equilíbrio. Croat e colaboradores trabalharam com ligas de composição $TR_{0,4}Fe_{0,6}$ (TR = Nd, Pr, e outras) [7] e estabilizaram uma fase magneticamente dura cuja composição não foi determinada. Koon e Das [8], em 1981, publicaram um trabalho onde produziram ligas à base de FeB com adições de TR via melt-spinning. A liga FeBTbLa recozida a $920^{\circ}C$ apresentou boa coercividade mas baixa remanência e uma curva de desmagnetização no segundo quadrante de característica não conveniente para a produção de ímãs permanentes. Em 1983, Stadelmaier [9] chamou a atenção para estudos de pesquisadores russos [7] sobre vários sistemas TR-MT-B. Esses sistemas mostram a possibilidade de estabilizar um composto ternário estável à temperatura ambiente, sugerindo a possibilidade de um material para ímãs permanentes. Ainda no ano de 1983, vários trabalhos foram apresentados na 29th Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM), relatando resultados obtidos com a liga TR-Fe-B. Todos os grupos envolvidos encontraram a mesma fase tetragonal, magneticamente dura, de composição igual àquela encontrada pelos russos. Os trabalhos apresentaram ligas produzidas via melt-spinning e via fusão convencional. Comparativamente, os ímãs

produzidos a partir de ligas obtidas via fusão convencional e técnicas de metalurgia do pó apresentam melhores propriedades magnéticas, tabela 3.

Foram os pesquisadores da Sumitomo Special Metals of Japan, Sagawa e colaboradores [10], que apresentaram os resultados dos ímãs produzidos por metalurgia do pó, utilizando a liga Nd-Fe-B. O composto ternário de composição similar à encontrada pelos russos foi apresentado como sendo Nd - 12% at., Fe - 82% at., B - 6% at. ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Ele tem uma estrutura tetragonal, alta anisotropia uniaxial e temperatura Curie de 585K. A liga produzida por Sagawa e colaboradores que apresentou os melhores resultados foi a Nd - 15% at., Fe - 77% at., B - 8% at. com produto energia $(\text{BH})_{\text{max}}$ de 279 kJ/m^3 (35 MGOe) [10].

Esta liga já está consagrada no mercado, sendo produzida sob licença da Sumitomo. Sua desvantagem, em comparação com o SmCo_5 , é a sua baixa temperatura de trabalho, podendo operar até temperatura de no máximo 200°C . Uma comparação entre propriedades e custo pode ser vista na tabela 3.

Material	Ferrite P	SmCo ₅	Sm ₂ Co ₁₇	NdFeB	NdFeB-I
T _{max} de trabalho (°C)	150-200	250	300	100-200	125
Produto Energia (BH) _{max} (kJ/m³)	31	170	200	290	60
Coercividade H _c (kA/m)	250	700	700	900	410
Coerc. Intrínseca H _{ci} (kA/m)	260	1700	1200	1450	1300
Resistividade Elétrica Espec. (μΩcm)	>10 ¹⁰	0,55	0,8	1,5	30
Resistência a flexão (N/mm²)	30-90	≈120	≈100	≈270	≈10
Custo (DM/kg)	10	500	500	400	250

Tabela 3 - Comparação entre propriedades e custo de ímãs permanentes produzidos comercialmente.

NdFeB - liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ ; NdFeB-I - isotrópico aglomerado com resina ; Ferrite P - ferrite permanente.

[11]

2.3 - Considerações Sobre a Composição Química.

2.3.1 - Fases presentes nos ímãs e seus efeitos nas propriedades magnéticas

O estudo das fases presentes num ímã à base de Nd-Fe-B sinterizado é importante devido ao fato de que suas propriedades magnéticas dependem das propriedades físicas intrínsecas das fases presentes e das propriedades extrínsecas da microestrutura [12].

Os ímãs sinterizados têm uma microestrutura composta de algumas fases. A otimização da microestrutura depende do conhecimento que se tenha do seu surgimento em função da composição química e dos tratamentos térmicos envolvidos.

Até o presente momento os ímãs produzidos via metalurgia do pó têm uma composição similar à da Sumitomo, ou seja, $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, em porcentagem atômica. Segundo Sagawa [10], esta é a composição ideal para o ímã. De acordo com o diagrama de fases, fig.5, esta composição situa-se num campo onde há três fases presentes: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ e fase rica em neodímio. De acordo com Schneider [13], estas fases são chamadas ϕ , η , Nd, respectivamente.

Como estas fases apresentam características magnéticas distintas, a presença das mesmas influencia de maneira igualmente distinta as propriedades magnéticas dos ímãs.

a-) Fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ).

Esta é a fase magneticamente dura, que é a responsável pelas boas propriedades magnéticas do material, afetando

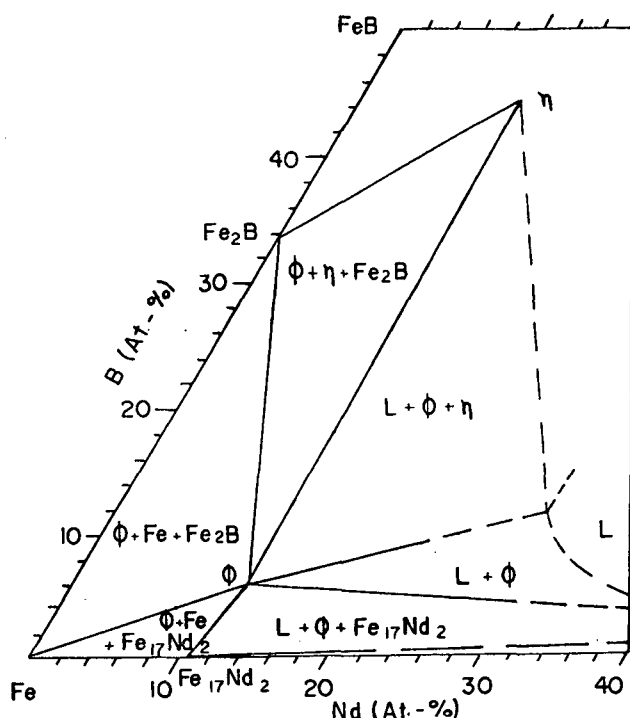


Fig. 5 - Corte isotérmico do diagrama ternário Nd-Fe-B a 1000°C. [12]

principalmente a remanência. No ímã de composição proposta pela Sumitomo, deve estar presente na faixa de 82-85% em volume. Sua temperatura Curie é elevada, $T_c = 310^\circ\text{C}$, tem uma dureza que varia de 434 (± 35) a 763 (± 78) HV_{10g} para ligas de composições diferentes tratadas termicamente 300h/900°C [14]. Sua formação ocorre a partir de uma reação peritética onde $L + \text{Fe}_y \rightarrow \phi$ a 1180°C [13, 15]. Seu crescimento ocorre na forma de plaquetas que crescem ao longo do plano basal.

Estudos feitos por J.J.Croat et al [16] em ligas ternárias $\text{Nd}_{0,13}(\text{Fe}_{0,95}\text{B}_{0,05})_{0,87}$, em corpos de prova obtidos por melt-spinning, mostraram a presença de uma fase tetragonal. Nas ligas fundidas estudadas por Sagawa e colaboradores [10] também foi observada uma fase tetragonal com parâmetros de rede $a = 0,880 \text{ nm}$ e $c = 1,221 \text{ nm}$. Esta fase tetragonal é que foi a base do

desenvolvimento desta classe de ímãs permanentes via metalurgia do pó. Ela apresenta uma alta anisotropia magneto-cristalina, tendo o seu eixo de fácil magnetização paralelo ao eixo c da estrutura tetragonal. Esta condição é válida para as terras-raras Pr, Tb, Dy, Ho, além do Nd, que é a terra-rara presente no composto em questão. Sua estrutura pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$ e sua célula unitária contém 68 átomos com seis sítios de Fe, dois de Nd e um de B, todos cristalograficamente não equivalentes.

A estrutura cristalina da fase $Nd_2Fe_{14}B$ é mostrada esquematicamente na fig.6. O Nd pode ser substituído por outras terras raras, o que implicará em alterações na temperatura Curie (T_c), na magnetização de saturação (M_s) e no campo de anisotropia (H_a) [4], conforme é mostrado na tabela 4.

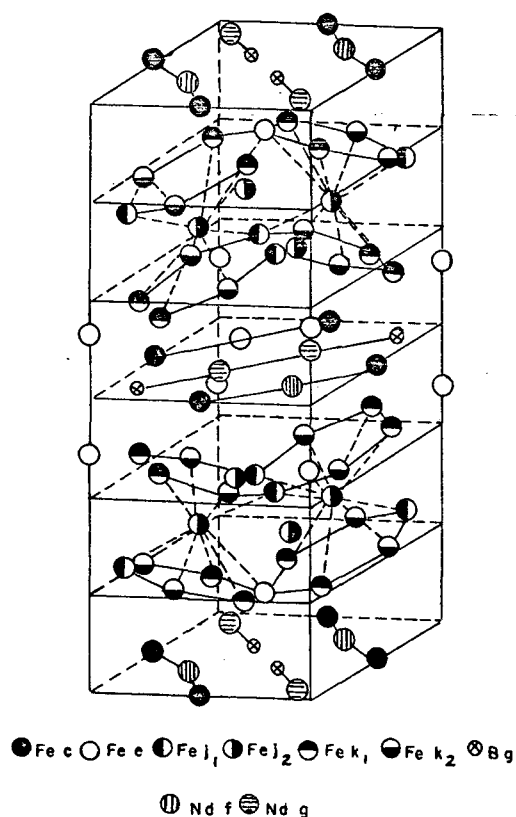


Fig. 6 - Célula unitária da fase $Nd_2Fe_{14}B$.

Buschow e colaboradores [17, 18] estudaram a existência ou não de uma faixa de homogeneidade para a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Como no caso dos ímãs SmCo_5 , a presença de tal faixa de homogeneidade pode ter uma grande influência nas propriedades magnéticas obtidas após processamento das ligas via metalurgia do pó. Seus experimentos mostraram que tal faixa de homogeneidade é ausente ou muito pequena para as ligas resfriadas rapidamente a partir de 900°C , o que é comprovado pelas medidas da temperatura Curie que variaram entre 581 e $587 \pm 3\text{K}$, e também pelas medidas do parâmetro de rede, que pouco foram alteradas à medida que foi variada a estequiometria da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Com isso, diz-se que $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é um composto de linha, ou seja, sem desvio de estequiometria. Com essa estabilidade na composição na faixa de temperatura de interesse para o processamento do ímã, considera-se que a faixa de composição, para se obter propriedades magnéticas ótimas, é consideravelmente menos crítica para o caso dos ímãs à base de Nd-Fe-B do que para o caso dos ímãs monofásicos SmCo_5 [18]. Tsai [15], no entanto, encontrou uma região de solubilidade de Nd em ϕ que é máxima a 1145°C e equivale a 1,5% Nd.

A estrutura tetragonal da fase ϕ pode ser entendida como uma estrutura de camadas intercaladas. As camadas de Fe concentram quase todos os átomos de Fe, com exceção dos átomos que constituem o sítio 4c. Elas formam uma estrutura similar à fase sigma do sistema Fe-Cr, e por isso são chamadas de camadas de Fe sigma. As camadas contendo os átomos de Nd, que contém também todos os átomos de B, são paralelas ao plano basal e separadas entre si por camadas de Fe sigma na direção [001]. Esta característica estrutural é que determina as propriedades eletrônicas da fase ϕ .

Terra rara	Parâmetros de rede (nm)		$\mu_0 H_A$ (T) 300 K	T_c (K)	M_s (T) 300 K
	a	c			
Y	0,876	1,200	2,0	571	1,41
La	0,8822	1,2338	—	530	1,271
Ce	0,8750	1,210	3,0	422	1,17
Pr	0,881	1,227	8,7	569	1,56
Nd	0,881	1,221	6,7	586	1,60
Sm	0,882	1,194	plano	620	1,52
Gd	0,874	1,194	2,5	659	0,893
Tb	0,877	1,205	22,0	620	0,664
Dy	0,876	1,199	15,0	598	0,712
Ho	0,875	1,199	7,5	573	0,807
Er	0,875	1,199	plano	551	0,899
Tm	0,874	1,194	plano	549	0,925
Lu	0,8712	1,1883	—	535	1,183
Yb	0,874	1,192	—	545	—
Th	—	—	3	480	—

Tab. 4 - Influência das terras raras nas propriedades do composto $TR_2Fe_{14}B_4$ [4]

b-) Fase $NdFe_4B_4$ (η)

Esta fase foi referida inicialmente por Matsuura e colaboradores [19] como tendo a fórmula $Nd_2Fe_7B_6$. No entanto, o estudo da estrutura cristalina dessa fase mostrou que sua fórmula correta é $Nd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$. Trata-se de um composto tetragonal no qual ϵ varia com o elemento terra-rara. No caso do Nd, ϵ assume o valor 0,11. Esta é uma fase que apresenta uma alta densidade de discordâncias e defeitos de empilhamento (defeitos planares) [20], e que tem uma dureza na faixa de 715-1400 HV_{10g} [14]. Não apresenta momento magnético à temperatura ambiente, o que facilita sua observação com luz polarizada, pois não apresenta domínios magnéticos, embora haja alguma controvérsia sobre isso. [21]. Sua temperatura Curie é de 13 K. Seus parâmetros de rede são: $a = 0,712$ nm e $c \approx 8c_0$, onde $c_0 = 0,3991$ nm e corresponde a dimensão axial da subrede Fe_4B_4 [4, 13].

Nos ímãs de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, esta fase está presente na porcentagem de 5-8% em volume, irregularmente distribuída entre os grãos da fase ϕ . Durst e colaboradores [22] mostraram em 1987 que esta fase em contorno de grão é prejudicial, pois, por ser paramagnética, produz campos parasitas desmagnetizantes que podem facilitar nucleação de domínios reversos ou deslocamento de paredes de domínios nos grãos de ϕ vizinhos. Isto acarretará uma redução na remanência e na coercividade do ímã como um todo. Isto ocorre principalmente para o caso de ímãs cuja composição esteja dentro de um campo de três fases, onde uma delas seja a fase η . Na temperatura de sinterização, na faixa de 1000-1080°C, têm-se três fases presentes: $L + \phi + \eta$, fig. 5, o que conduzirá à presença de grãos de η na matriz, com tamanho aproximado ao da fase ϕ . Segundo Durst, o efeito degenerativo da presença de η é mais intenso para temperaturas acima da ambiente, conforme pode ser visto na fig. 7.

η pode aparecer também como um precipitado incoerente dentro dos grãos de ϕ , o que contribui para reduzir a coercividade da fase [21].

Uma composição para o ímã evitando a presença da fase η é indicada por G. Schneider [12] como sendo $\text{Nd}_{18,5}\text{Fe}_{75}\text{B}_{6,5}$, estando esta composição dentro de um campo de apenas duas fases na temperatura de sinterização, fig. 5, $L + \phi$.

O esquema da estrutura cristalina proposta para esta fase é mostrada na fig. 8 [23], no plano correspondente (100).

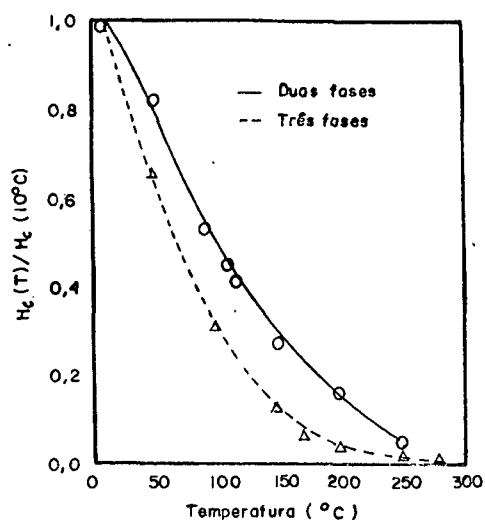


Fig. 7 - Temperatura versus coercividade para ímãs com duas e com três fases.

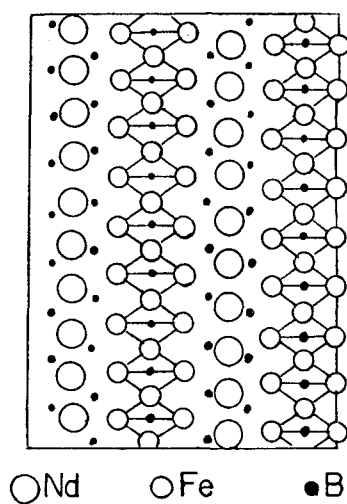


Fig. 8 - Estrutura cristalina da fase η . Plano correspondente (110). [23]

c-) Fase rica em Nd (Nd)

No ímã comercial $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ esta fase aparece, juntamente com poros e óxidos, numa percentagem de 10% em volume. É uma fase de contorno de grão facilmente encontrada na junção de três grãos de ϕ .

Apresenta uma dureza muito baixa na faixa de 46 - 61 Hv_{10g} [14], dependendo da composição da liga.

Durante a sinterização, na faixa de temperatura de 1000 - 1080°C, esta fase é líquida, contribuindo para a densificação do corpo sinterizado. Durante o resfriamento ela solidifica a 655°C, na forma de um eutético contendo acima de 70% atômico de Nd, contendo ainda B e Fe. Esta fase, líquida durante a sinterização, além de ajudar na densificação, ainda evita o crescimento significativo dos grãos, e também pode atuar no sentido de "alisar" a superfície dos grãos deixando-os livres de imperfeições superficiais [10], contribuindo assim para aumentar a coercividade do magneto.

Segundo Shuming Pan e colaboradores [24] esta fase rica é paramagnética, com uma rede cristalina cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a = 5,27 \text{ \AA}$, e a porcentagem de Nd varia de 60% at. até 90% at. à medida que o B varia de 1% a 7% at.

Tem sido verificado que a presença desta fase rica envolvendo os grãos de ϕ atua benéficamente, aumentando a coercividade do ímã [25]. O mecanismo responsável, citado por Fidler, Schneider e outros [25, 22, 12] seria o fato de que esta fase rica não magnética atua fazendo o desacoplamento magnético da interação de troca entre os grãos de ϕ vizinhos. Isto significa que, se houver nucleação de domínios reversos em um grão de ϕ , o que é possível pela presença de precipitados não magnéticos, eles serão impedidos pela fase rica de afetar o grão de ϕ vizinho. A fig. 7 mostra que para ímãs de duas fases ($\phi + \text{Nd}$) a coercividade é superior àquela para ímãs de três fases.

Através de análise de partículas de fase rica, Fidler [25] encontrou um alto teor de oxigênio na mesma, concluindo que a

fase rica em Nd no contorno dos grãos de ϕ também é rica em oxigênio. G.Schneider [12] comenta teores de 0,2 a 0,9% em peso de oxigênio na fase rica decorrente do processamento do ímã. Para o ímã comercial $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, na faixa de temperatura entre 1000 e 1060°C, a composição da fase líquida é aproximadamente $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{60}\text{B}_{10}$ ($\text{Nd}_3\text{Fe}_6\text{B}$). Análises de ATD (Análise térmica diferencial) mostram que há na realidade dois picos no intervalo de solidificação do líquido residual, sendo um a 685°C e outro a 655°C. Este efeito é explicado admitindo-se a existência de uma fase estabilizada por oxigênio [26].

Conseqüentemente, a fase rica em Nd apresentaria, na região da junção dos grãos, não só uma única fase rica em Nd com presença também de Fe e B, mas também outra fase estabilizada pelo oxigênio e ainda Nd_2O_3 hexagonal [12, 21].

O grau de continuidade medido pela contigüidade C_{SL} , da fase rica em Nd intergranular, é proporcional à coercividade intrínseca do ímã. Definindo C_{SL} como na equação 2, é desejável que seu valor seja o mais próximo possível de 1 para obter-se uma alta coercividade.

$$C_{\text{SL}} = \frac{S_{\text{SL}}}{S_{\text{SL}} + S_{\text{SS}}} \quad (2)$$

onde

S_{SL} = interface sólido-líquido

S_{SS} = interface sólido-sólido

No entanto, nos ímãs comerciais, nem todos os grãos de ϕ são envolvidos pela fase rica, estando muitos deles diretamente em contato um com o outro. Neste caso, para aumentar a contigüidade, uma possibilidade é a de aumentar a fração volumétrica da fase

líquida. Isto obtém-se aumentando a porcentagem de Nd. No entanto, já é conhecido [10] que, ao aumentar-se a porcentagem de Nd, a coercividade aumenta, mas a remanência é diminuída, devido à diminuição do volume da fase ϕ presente na microestrutura. A outra possibilidade para aumentar a coercividade é aumentar o grau de molhabilidade entre a fase rica e a fase ϕ . Bons resultados neste sentido foram encontrados por G. Schneider [12] e são mostrados na fig. 9, para adições de Al à composição do ímã.

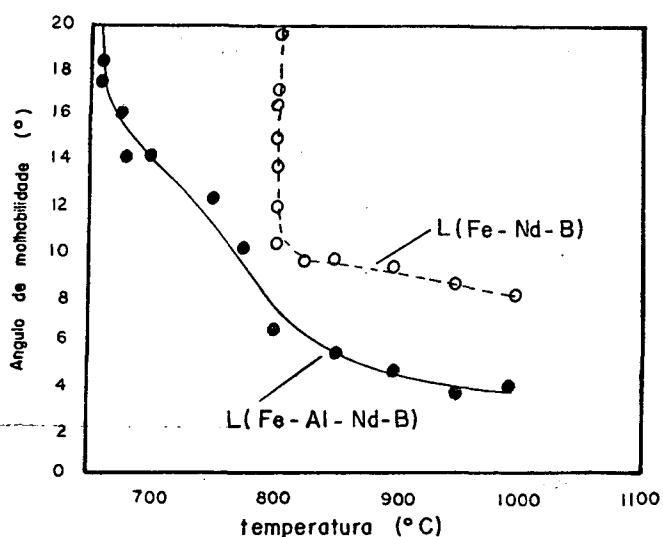


Fig. 9 - Temperatura versus ângulo de molhabilidade da fase rica em Nd com e sem adição de Al. [12]

2.3.2 - Efeito da composição e de alguns elementos de liga nas propriedades magnéticas.

Ímãs de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, contendo principalmente as três fases ϕ , η e Nd têm sido comercializados, e ainda hoje são alvo de muitas investigações. Suas propriedades magnéticas são superiores ou similares às do SmCo_5 e são mostradas na Tab.5

para efeito de comparação. Alguns fabricantes, como Sumitomo e Vacuumschmelze, comercializam o ímã de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Já a Crucible estudou ímãs de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$ e a Hitachi, $\text{Nd}_{16,6}\text{Fe}_{76,7}\text{B}_{6,7}$ e $\text{Nd}_{14,3}\text{Fe}_{78,8}\text{B}_{6,9}$.

Designação do material	NES 190	REC 26	NEOMAX 35	FENROXDURE 300
Fabricante	Philips, The Netherlands	TDK Electronics Co. Ltd., Japan	Sumitomo Special Metals Co. Ltd., Japan	Philips, The Netherlands
Composição aproximada (em peso)	Sm, 36% Co, 64%	Sm, 26% Co, 50.5% Fe, 15% Cu, 6% Zr, 2.5%	Nd, 33% Fe, 66% B, 1%	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
$(BH)_{\text{max}}$ (kJ m ⁻³)	154 (19.4 MG Oe)	215 (27 MG Oe)	279 (35 MG Oe)	28.5 (3.6 MG Oe)
V_r (T)	0.69 (8.9 kG)	1.08 (10.8 kG)	1.22 (12.2 kG)	0.39 (3.9 kG)
H_{cJ} (kA m ⁻¹)	> 1100 (> 14 kOe)	> 800 (> 10 kOe)	995 (12.5 kOe)	275 (3.5 kOe)
H_{cB} (kA m ⁻¹)	668 (8.4 kOe)	796 (10 kOe)	891 (11.2 kOe)	265 (3.3 kOe)

Tab. 5 - Comparação das propriedades magnéticas de alguns ímãs permanentes disponíveis no mercado.

Embora hoje seja conhecido o efeito benéfico da fase rica em Nd no contorno de grão, deve-se lembrar que esta fase,

exatamente por ser rica em Nd, é um local de corrosão preferencial no ímã. Também, quando da produção da liga via processo redução-difusão calciotérmica, esta fase traz dificuldade na etapa de lavagem da liga para retirada dos produtos da reação [27].

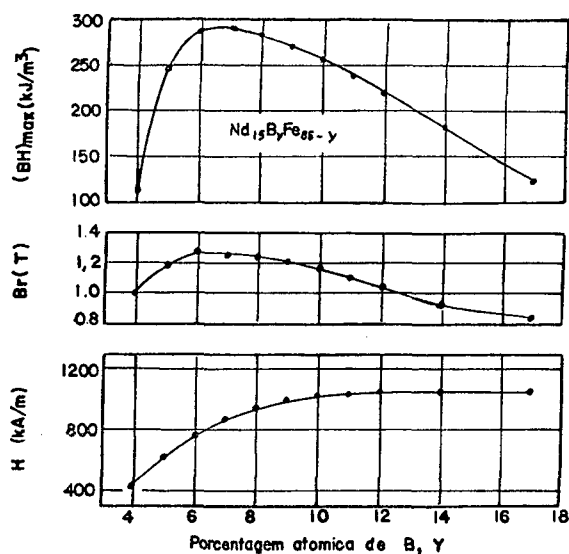
A considerar as excelentes propriedades magnéticas da fase ϕ , e principalmente por ser ela conhecida como a fase magneticamente dura presente no ímã, poder-se-ia pensar em produzir ímãs com tal estrutura somente. No entanto, muita atenção deve ser dada ao fato de que ϕ não funde congruentemente. Isto significa que a solidificação desta fase ocorre juntamente com a precipitação de outras fases, dependendo a quantidade dessas fases, em parte, da velocidade de resfriamento [23].

Buschow afirma que, para um ímã no estado fundido, com composição de ϕ , um tratamento térmico posterior pode levar a uma estrutura quase monofásica.

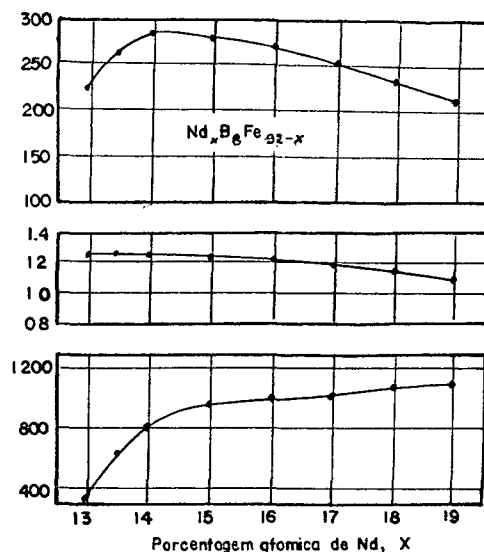
Alguns resultados de estudos sobre microestrutura de ligas de composições próximas e igual a ϕ têm sido publicados [28, 29, 30] e têm mostrado a ocorrência da solidificação primária de dendritas de Fe- γ (austenita) passando a Fe- α (ferrita) à temperatura ambiente. Estes resultados serão discutidos na secção 2.4.

Sendo assim, a idéia de se produzir ímãs de composição da fase ϕ é abandonada. A presença de ferrita no magneto levaria à utilização de um tratamento térmico posterior para sua completa dissolução. Sabe-se, no entanto, que isto ocorre devido a uma reação peritética, e estas reações são lentas. A ocorrência de ferrita no ímã deve ser evitada, pois essa é uma fase magneticamente mole e prejudica enormemente a coercividade do mesmo.

A composição mais conhecida para esta liga ternária é aquela proposta por Sagawa [10] ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$). Esta composição foi escolhida após estudos de adição de B à liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{85}$ e de variações de Nd na liga com 8% at B. A variação da composição foi estudada através do seu efeito sobre H_c , Br, $(BH)_{\text{max}}$.



a-) Influência do B



b-) Influência do Nd

Fig. 10 - Influência do B e do Nd sobre as propriedades magnéticas de ímãs a base de Nd-Fe-B. [10]

A fig.10a mostra o efeito da adição de B estudado por Sagawa. A coercividade cresce entre 4 e 10% at B e permanece praticamente constante acima deste valor. Buschow [23] sugere que para $B < 8\%$ at há a ocorrência de austenita como primeiro sólido durante a solidificação da liga. Quanto à remanência (Br), seu valor é máximo para $B = 6\%$ at, e decresce a partir deste valor devido, em princípio, à diminuição do volume da fase ϕ presente na liga.

Com respeito ao Nd, a fig. 10b mostra que a coercividade aumenta significativamente entre 13 e 15% at Nd. Para teores menores que 13% at, segundo Buschow, ocorre a formação de

austenita como primeiro sólido. Para valores acima de 13% at a precipitação primária dessa fase é suprimida, ocorrendo então o envolvimento de ϕ pela fase líquida rica em Nd, com conseqüente aumento de H_c . A remanência pouco varia, já que a variação da porcentagem de ϕ presente na microestrutura é pequena. A partir da análise dessas curvas, então, é que foi concebida a liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$. Como já comentado anteriormente, outras ligas são estudadas e comercializadas.

Recentemente, ligas bifásicas têm sido propostas, evitando a presença da fase η , já que esta é paramagnética à temperatura ambiente, induzindo domínios reversos nos grãos de ϕ vizinhos [22, 12].

Pesquisadores da Crucible [31] apresentam a composição $Nd_{15}Fe_{79}B_6$. É uma composição que está dentro do campo bifásico $\phi + Nd$. A fig.11 apresenta a variação das propriedades magnéticas com o teor de Nd. Argumentam que, para $Nd < 33,0\%$ em peso, a densificação é incompleta, o que mantém a coercividade em zero. Para $34,5 > Nd > 33,5$ % peso, há densificação, mas a "microestrutura não está completamente desenvolvida", deixando ainda a coercividade em zero. Para Nd entre 34,5% e 36,0% peso ocorre a densificação completa e, também, a "microestrutura está completamente desenvolvida", resultando em altos valores de coercividade. Para $Nd > 37\%$ peso ocorre um aumento grande no tamanho de grão, devido ao excesso de Nd, aumentando o volume de fase líquida.

Outros elementos de liga têm sido utilizados na composição dos magnetos Nd-Fe-B. Entre eles, os que têm merecido atenção são o Al, Co, D_y .

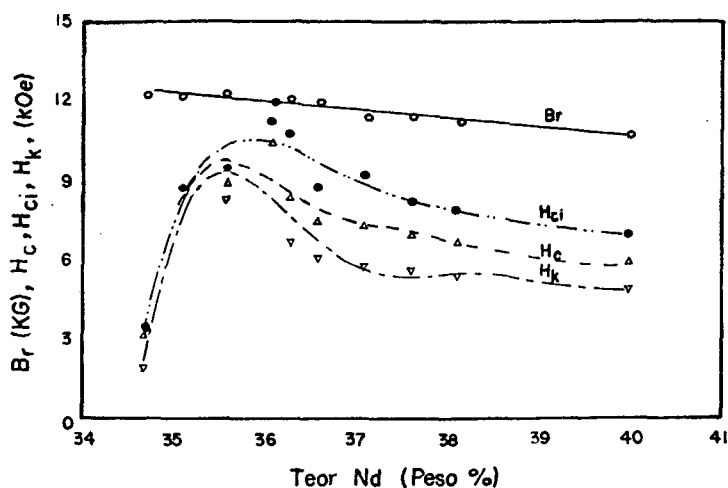


Fig. 11 - Influência do Nd nas propriedades magnéticas da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$. [31]

Segundo Dürst [22], o efeito do alumínio na estrutura de ϕ é prejudicial, pois diminui T_c , M_s , H_A . No entanto, adições de alumínio nos ímãs Nd-Fe-B aumentam consideravelmente o campo coercivo. A fig. 12 demonstra este efeito e é explicado por Dürst

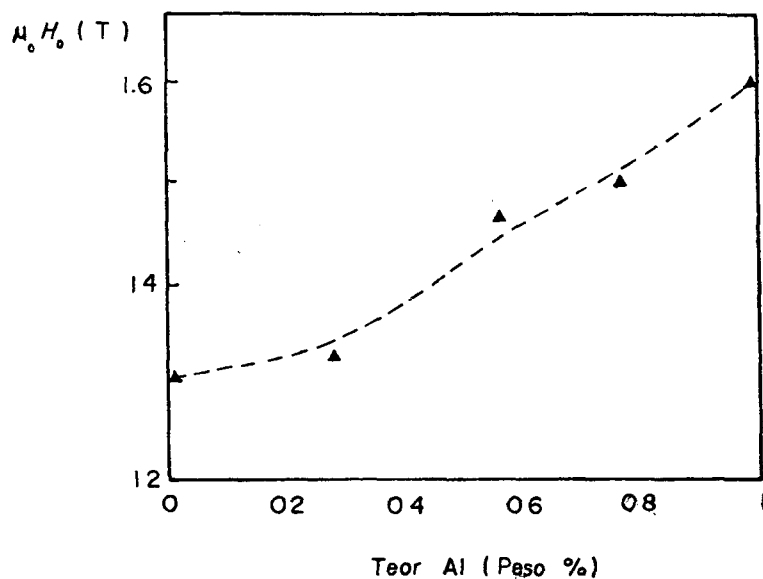


Fig. 12 - Efeito do Al no campo coercivo. [22]

como sendo devido a mudanças provocadas na microestrutura pelo Al. Um dos pontos comentados é que o Al, permitindo uma melhor molhabilidade dos grãos de ϕ pela fase rica, reduz distorções da rede cristalina na superfície de ϕ , bem como sua "rugosidade", melhorando a coercividade.

Amostra #	Composto	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	T_c (°C)
1	$Nd_{15}Fe_{77}B_8$	144,7	703,7	314
2	$Nd_{15}Fe_{80}B_5$	132,4	703,0	314
3	$Nd_2Fe_{12,5}B$	152,7	1231,0	314
4	$Nd_2Fe_{14}B$	153,4	1093,3	314
9	$Nd_2Fe_{14}Ga$	97,8	65,3	—
13	$Nd_{15}Fe_{80}Al$	101,0	94,2	—
14	$Nd_{15}Fe_{79}Ga_6$	90,6	70,3	—
15	$Nd_{17}Fe_{70}Co_7B_6$	140,5	1294,3	390
16	$Nd_2Fe_{12,5}B_{5/8}Al_{3/8}$	111,4	500,0	303
17	$Nd_2Fe_{12,5}B_{5/8}Ga_{3/8}$	107,3	527,0	320

Tab. 6 - Influência dos elementos Ga, Al e Co nas propriedades magnéticas dos compostos a base de Nd-Fe-B. [Adaptado de 32]

Também Chuang [32] estudou o efeito de adições de Ga, Al, Co (tab.6). A alta magnetização de saturação e coercividade das amostras 3 e 4 é explicada pela presença de grande volume de ϕ , em comparação às outras amostras. Além disso, a porcentagem de η é menor. Adições de Co aumentam T_c e H_c , comparando as amostras 1 e 15. O Co entra como átomo substitucional ao Fe, e as interações TR-Co e Co-Co parecem ser mais fortes que as interações TR-Fe. Enquanto os momentos de Fe no composto TR-Fe são mais localizados, os momentos do Co no composto TR-Co são mais

generalizados. O aumento de T_c com a adição de Co está provavelmente associado ao transporte dos elétrons de condução dos átomos de TR para a banda 3d dos átomos de Co. Adições de Ga substituindo B aumentam T_c , amostras 3 e 17. No entanto, quando o B é completamente substituído por Ga, amostras 4 e 9 e, 1 e 14, a matriz deixa de ser ϕ e passa a ser Nd_2Fe_{17} , com uma queda muito acentuada de H_c e M_s . Com isso, a idéia de B ser um elemento importante para estabilizar a fase ϕ é reforçada. A temperatura Curie, no entanto, sofre um aumento, comparando as amostras 3 e 17.

A substituição de Al por B diminui T_c , amostra 16. Uma substituição total do Al por B, amostras 2 e 13, causa uma redução acentuada em M_s e principalmente em H_c .

2.4 - Solidificação da Liga.

Ainda há muitas investigações procurando determinar corretamente o diagrama ternário Nd-Fe-B, principalmente no que diz respeito à projeção da superfície líquidus. De qualquer forma, o diagrama ternário apresentado inicialmente por Matsuura [19] é consistente com as observações metalográficas à temperatura ambiente, pois apresenta as três fases principais do ímã: ϕ , η , Nd. Persiste também uma dúvida quanto ao surgimento da fase $Nd_5Fe_2B_6$ (fase ρ) na região rica em Nd [33]. Em nosso caso, no entanto, interessam-nos composições na região rica em Fe, onde estão localizadas as ligas de composições $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ e $Nd_{14,77}Fe_{82,95}B_{5,88}$ (fase ϕ). É importante lembrar este aspecto inicialmente, por causa da utilização posterior das secções

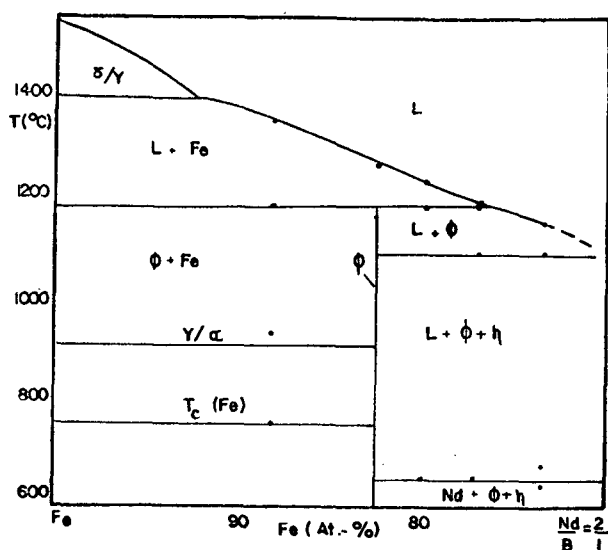
verticais dos diagramas ternários.

Ogilvy [30] apresenta um estudo onde, para uma liga comercial $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, dependendo da velocidade de resfriamento, há o surgimento ou não de ferrita na microestrutura. Ele conclui que há ocorrência de ferrita primária na estrutura para velocidades de resfriamento inferiores a 40K/s, e propõe que as ligas com esta composição devem ser vazadas em lingoteiras com diâmetro menor que 20 mm pois possibilitam a velocidade de resfriamento $\geq 40\text{K/s}$.

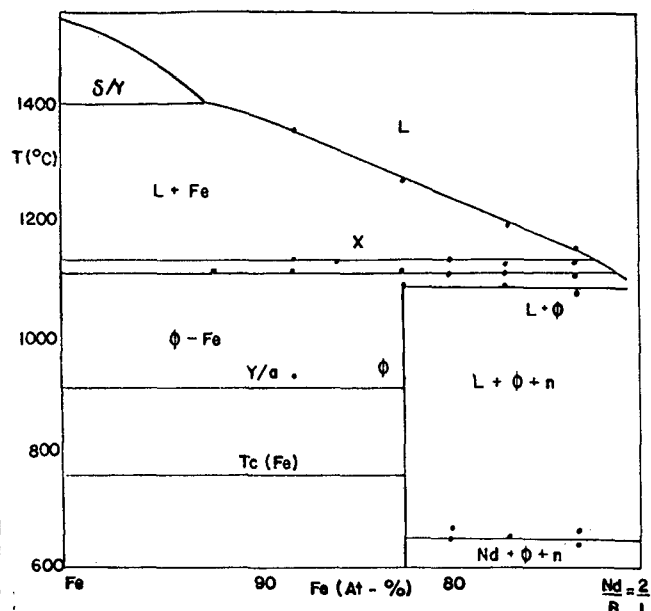
Também ligas de composição mais próxima de ϕ apresentam como cristalização primária a austenita. Segundo A. Ahmad e colaboradores [28], ligas de composição $\text{Nd}_{11,77}\text{Fe}_{82,95}\text{B}_{5,88}$ (ϕ) e $\text{Nd}_{12,28}\text{Fe}_{81,87}\text{B}_{5,85}$ ($\text{Nd}_{2,1}\text{Fe}_{14}\text{B}$) no estado fundido apresentam como produto de cristalização primária Fe- γ , seguido então pela formação de ϕ . A temperatura ambiente, a porcentagem de ferrita encontrada foi de 25% aproximadamente. Após tratamento de homogeneização a 1050°C por 12 dias a liga ainda apresentava 2,5% de Fe- α . Também D. Lemarchand e colaboradores [29], estudando a microestrutura de ligas fundidas de composições $\text{Nd}_{14,5}\text{Fe}_{77,5}\text{B}_8$ e $\text{Nd}_{16,7}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_{7,8}$ que, em princípio não poderiam apresentar Fe- α na sua microestrutura, detectaram uma certa quantidade de dendritas de Fe- α em maior quantidade no centro do lingote. Sua conclusão foi de que, para evitar a formação de Fe- α primário, a concentração de Nd na liga deve ser maior que 16% at, mantendo o B com 8% at. No caso de o Nd estar em porcentagem menor que 16% at, uma taxa de resfriamento maior deve ser utilizada.

Essas observações são consistentes com a secção vertical do diagrama ternário apresentado por G. Schneider [13], fig.13, e com o apresentado por Tsai [15].

Na fig. 13a, para uma liga de composição igual a ϕ ,



a-) reações estáveis



b-) reações metaestáveis

Fig. 13 - Secção vertical do diagrama ternário Nd-Fe-B a
Nd/B = 2/1. [13]

contendo 82,35% at de Fe, durante o resfriamento, a partir do líquido, os primeiros cristais são de Fe- γ . Um cálculo da porcentagem das fases presentes a 1230°C indica que 88,25% é de líquido com 80% at de Fe e 11,75% da fase sólida Fe- γ . À medida que o resfriamento prossegue e atinge a temperatura da reação peritética, 1180°C, as fases presentes são: 76,74% de líquido com a composição 77% at de Fe e 23,26% de Fe- γ . Nesta temperatura, parte do líquido transforma-se em ϕ , enquanto que outra parte continua empobrecendo em Fe até que, de acordo com Sagawa [4], a 1095°C ocorre uma reação eutética em que o líquido transforma-se em $\phi + \eta$, mas ainda não é completamente extinguido. A 665°C ocorre a última reação exaurindo o líquido, uma reação eutética ternária: $L \longrightarrow Nd + \phi + \eta$. Tendo-se em vista que as reações peritéticas são lentas, para as velocidades de resfriamento normais (10°C/min

- $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$), os cristais primários de Fe- γ não são consumidos na reação peritética. Assim, então, é de se esperar que todo o Fe precipitado inicialmente esteja presente na liga, à temperatura ambiente. Comparando-se os resultados de A. Ahmad para a composição de ϕ , encontrando 25% de ferrita primária na microestrutura, com a porcentagem de Fe- γ primário, 23,36%, calculada com base na secção vertical indicada por G. Schneider, fig. 13a, pode-se dizer que são bastante coerentes entre si. Para o caso das dendritas de ferrita detectadas por Lemarchand para composições próximas da do ímã comercial ($\text{Nd}_{14,5}\text{Fe}_{77,5}\text{B}_8$ e $\text{Nd}_{16,7}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_{7,8}$), G. Schneider aponta como causa do seu surgimento um superaquecimento do líquido um pouco acima de líquidus (1300°C). Este superaquecimento provoca uma mudança na temperatura da reação peritética, rebaixando-a para 1130°C e induzindo o surgimento de uma nova fase, κ , de composição estimada 85,9% at Fe, 9,4% at Nd, 4,7% at B, fig. 13b. Esta nova fase forma-se periteticamente a 1130°C , de acordo com a reação $L + \text{Fe} \longrightarrow \kappa$. A 1105°C ocorre a decomposição de κ em Fe- $\gamma + \phi$, e também a reação peritética $L + \kappa \longrightarrow \phi$. Esta proposta de G. Schneider encontra apoio em suas observações metalográficas [13], para ligas resfriadas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Com tal secção vertical, torna-se possível explicar o surgimento da ferrita primária em ligas de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ comerciais.

A presença da ferrita na microestrutura do ímã prejudica enormemente a coercividade, já que se trata de uma fase magneticamente mole. Sendo assim, para o caso de fusão da liga, a temperatura deve ficar próxima de líquidus e a velocidade de resfriamento, por segurança, deve ser alta.

2.5 - Processos de Obtenção da Liga Ternária Nd-Fe-B.

Há dois processos básicos, do ponto de vista metalúrgico, para obtenção da liga ternária: fusão e redução calciotérmica. Como todo processo, eles apresentam vantagens e desvantagens, e serão descritos a seguir.

2.5.1 - Fusão

A técnica da fusão já é bem conhecida e difundida em nossos dias. Neste processo, o material que compõe a carga a ser fundida é normalmente utilizado na forma de lingotes. Estes lingotes podem ser dos componentes da liga já na forma metálica ou de pré-ligas: neodímio, ferro e boro com alto grau de pureza (p.ex. 99,9%, 99,9%, 99% respectivamente), ou então ferro-neodímio, ferro-boro como pré-ligas e adições na forma metálica para correção da composição. Quanto maior o grau de pureza da terra-rara, principalmente, mais onerosa torna-se a liga. Isto se dá devido à dificuldade de se obter o neodímio na forma pura. Normalmente as terras-raras encontram-se na forma de óxidos combinados com outros elementos terras-raras. Devido à semelhança química entre esses elementos, sua extração torna-se tanto mais onerosa quanto maior for o grau de pureza a ser obtido. A temperatura de fusão necessária para a liga comercial $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ é aproximadamente 1250°C . Temperaturas na faixa de 1200°C - 1300°C são utilizadas para a fusão na preparação da liga. Os metais terras raras, no entanto, pertencem a um grupo de metais muito reativos, particularmente com o oxigênio. Isto se traduz

numa dificuldade em obtê-los na forma metálica, e quando estão nesta forma, mantê-los sem oxidação. Na temperatura de fusão, esta dificuldade é aumentada, devendo-se necessariamente operar em atmosfera inerte. Isto restringe o processo de fusão dessas ligas. Na prática, dois processos são mencionados: fusão a arco e fusão por indução. Em ambos os processos é possível controlar-se a atmosfera injetando gás inerte ou trabalhando sob vácuo. É conveniente que o gás tenha baixa concentração de umidade e oxigênio. Por isso, é recomendável, ao trabalhar-se com gases que não sejam de alta pureza, purificá-los em células aquecidas que contenham cavaco de titânio ou zircônio [34]. No caso da liga Nd-Fe-B, não é recomendável a utilização do gás hidrogênio devido à reação de hidrogenação da liga, podendo causar reações que alteram a sua composição. Para a fusão da liga SmCo_5 , é citada a possibilidade de uso de escória inerte, como NaCl, que já dá uma proteção satisfatória contra oxidação [34].

A oxidação das ligas TR-MT deve ser evitada ao máximo, pois ocorre preferencialmente sobre o elemento TR. No caso da liga NdFeB, a oxidação ocorre preferencialmente sobre a fase rica em neodímio, deslocando assim a liga da sua composição desejada. Além disso, os óxidos com diâmetro maior que 50\AA [22] têm uma influência degenerativa sobre as propriedades magnéticas, pois geram campos desmagnetizantes, reduzindo assim a coercividade.

a-) Fusão a arco.

É feita uma distinção entre dois métodos de fusão a arco. O primeiro é a fusão com eletrodo consumível. Este é o único método em uso com capacidade para até 50 t [34]. O segundo é a fusão com eletrodo permanente resfriado a água. Este último é o

método utilizado para a fusão das ligas TR-MT. O cadinho é de cobre refrigerado a água, o que confere uma alta velocidade de resfriamento e, portanto uma forte tendência à solidificação direcional. Esta alta velocidade de resfriamento é desejável para o caso das ligas Nd-Fe-B com composição próxima à de ϕ , para evitar a formação de dendritas de ferrita, conforme descrito na secção 2.4. O método apresenta, no entanto, limitações quanto à capacidade de produção, que é de no máximo 50 g [34]. Também requer fusões repetidas para permitir homogeneização da liga, o que acarreta perdas por evaporação dos elementos mais voláteis. É um método bastante empregado em escala laboratorial por seu baixo custo e facilidade de construção dos equipamentos requeridos.

b-) Fusão por indução a vácuo.

Este é o processo mais indicado para uso industrial. Dada a sua grande adaptabilidade, qualquer liga pode ser fundida por este processo. De acordo com o próprio método de aquecimento da carga metálica, o cadinho deve ser de material não condutor de eletricidade. Ao contrário do que ocorre no processo de fusão a arco, o processo de fusão por indução permite um alto grau de homogeneidade da liga. Isso se dá devido a uma efetiva agitação do banho líquido pela interação do campo induzido com as correntes parasitas no banho. Como a fusão ocorre sob vácuo, as perdas por evaporação devem ser compensadas.

2.5.2 - Processo de redução calciotérmica

Este processo é descrito dentro de um outro mais geral, chamado Redução Metalotérmica.

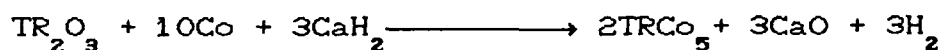
A redução calciotérmica consiste na redução dos óxidos dos metais terras raras (TR), juntamente com os metais de transição (MT), ambos na forma de pó, utilizando o cálcio como agente redutor.

Do ponto de vista econômico, este processo é vantajoso, pois utiliza os metais TR diretamente na forma de óxidos, que é a forma mais comum e de mais baixo custo para esses elementos. Além disso, a utilização das TR na forma de óxido facilita o seu manuseio, não requerendo cuidados especiais.

Duas variações desse processo foram desenvolvidas independentemente por dois grupos: processo de Redução-Difusão, pela General Electric (EUA), e Co-Redução, pela Goldschmidt (RFA).

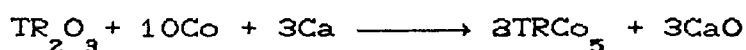
a-) Processo de Redução-Difusão.

Comumente referenciado por processo R-D, ele foi desenvolvido por R.E.Cech (GE) com o objetivo inicial de produzir pós de TR e então fundi-los com cobalto. Em seguida essa idéia foi abandonada em favor de outra, onde a liga fosse produzida "in situ". Para isso, foi acrescentado um passo de difusão em seguida à redução. Assim, então, a reação ficou com um primeiro passo de redução e um segundo de difusão, representados esquematicamente pela reação



A reação foi projetada para ocorrer no estado sólido e resultar num pó o mais fino possível, para sua aplicação direta na fabricação dos imãs. Assim, foi necessário que os pós iniciais tivessem um tamanho de partícula o mais fino possível, e que a mistura dos mesmos com o agente redutor fosse bastante homogênea. Por isso, R.E.Cech utilizou o hidreto de cálcio como agente redutor, devido à facilidade de moê-lo, por ser mais frágil que o cálcio metálico. Dessa forma foi possível uma mistura mais homogênea do agente redutor com os pós.

A reação assim projetada foi economicamente mal sucedida, devido ao elevado custo dos pós muito finos. Para torná-la viável economicamente, foram utilizados pós comerciais de Co e Ca metálico granulado. A reação passou a ser como abaixo:



Os pós são misturados juntamente com o cálcio granulado e colocados em um cadinho de aço. Este é transferido para um forno tipo mufla ou tubular, sob atmosfera de hidrogênio. A mistura é elevada diretamente à temperatura de reação, 1150°C, permanecendo por 3 h. Após o resfriamento, o pó reduzido tem a forma esponjosa, devido aos "necks" criados durante o tempo de reação, e é transferido para um recipiente, onde ocorre a desintegração da massa reduzida pela passagem de nitrogênio úmido, durante algumas horas. Devido à reação do cálcio metálico residual presente na massa com a umidade do gás e a hidratação do CaO, é que ocorre a desintegração. Após esse passo, a massa desintegrada é transferida para um recipiente onde é removido o CaO hidratado, por decantação em água. O remanescente é retirado num passo seguinte por enxagüe

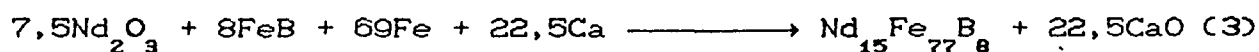
em ácido acético diluído, após o que o pó resultante é enxaguado com água e álcool e secado sob vácuo. Esse processo passou a ser utilizado em escala piloto em 1974 [34].

Em 1984, num congresso em Bruxelas, esse processo foi mencionado como sendo uma boa alternativa para a produção da liga Nd-Fe-B [35]. Em comparação com a produção da liga Sm-Co, a produção da liga Nd-Fe-B apresenta os seguintes problemas:

- i-) O ferro é mais suscetível à oxidação do que o cobalto, assim como o neodímio é mais facilmente oxidável do que o samário. Isso causa dificuldades na etapa de remoção dos resíduos da reação.
- ii-) Na adição de boro na forma metálica, como o mesmo está presente na liga em baixa porcentagem, poderá haver uma dispersão muito grande de composição.

Em 1985, C. Herget, da Goldschmidt apresentou resultados da obtenção da liga Nd-Fe-B via redução calciotérmica pelo processo de co-redução [27] que será tratado no próximo item. Outras publicações surgiram nos anos seguintes, relatando sobre a produção da mesma liga via R-D : S. X. Zhou em 1987 no 9th IWREMA, em Bad-Soden [36]; P. Pramanik em 1988, no periódico Materials Science Forum, vol.30 [37]; E. G. Guilherme em 1990 no 9^o CBECIMAT [39]. Além desses, há ainda o trabalho de R. J. Zabala, da General Electric, citado por F. G. Jones [38]. Os trabalhos apresentam resultados da produção da liga e o de S. X. Zhou inclui também os resultados da obtenção de ímãs a partir da mesma [36].

A reação para o caso da produção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ é mostrada esquematicamente abaixo:



Os valores de tempo e temperatura variam entre 3-5 h e 1000-1200°C. A temperatura é elevada diretamente à de tratamento.

Após a etapa de R-D, a massa esponjosa resultante é desintegrada e, em seguida, lavada para a retirada do CaO e do Ca residual. Esse passo no processamento da liga é o mais crítico. Aqui há muita diferença entre o processamento da liga SmCo_5 e o da liga Nd-Fe-B. Nessa última, como já discutido anteriormente na secção 2.3.2, há a presença da fase rica em Nd. Essa fase é local preferencial para a corrosão da liga e do próprio ímã sinterizado, podendo mesmo levá-lo à completa pulverização. Como essa fase rica é necessária para conferir alta coercividade ao ímã, ela não pode ser evitada. Assim, os passos de desintegração e lavagem devem ser realizados em atmosfera controlada, e sem a presença de oxigênio dissolvido no líquido utilizado para lavagem da liga. Esse passo no processamento é a chave para obter-se a liga via R-D, sem provocar corrosão da fase rica e, conseqüentemente, desvio de composição. A literatura não comenta com clareza como é realizada essa lavagem, mas é unânime quanto ao cuidado que deve ser tomado.

E. G. Guilherme [39] apresenta desintegração feita em água, por 12 h, sob atmosfera controlada e, em seguida, lavagens sucessivas em um meio de água e álcool etílico P.A. na proporção 1:1. No início, o pH do meio é básico, devido à formação do hidróxido de cálcio que, durante a lavagem, vai sendo eliminado da solução. Assim, a lavagem deve prosseguir até atingir-se pH neutro. Após esse processamento, é feita uma lixívia ácida para promover a remoção de óxidos da superfície das partículas. Essa lixívia deve ser feita com um ácido de pH não muito baixo e com tempo o menor possível, para evitar corrosão da fase rica. O pó é

então enxaguado com água e, em seguida, com acetona, para proceder a secagem a vácuo. Assim, a liga está pronta para moagem e para as devidas correções de composição, se necessárias. A seguir, inicia a etapa de compactação em campo magnético e sinterização.

As ligas obtidas pelo processo descrito acima apresentaram porcentagem de fases presentes comparável à da liga padrão, com um teor residual mínimo de cálcio de 2500 ppm. O teor de oxigênio não foi mencionado.

S. X. Zhou [36] e P. Pramanik [37] mencionam que obtiveram ligas com teor de oxigênio de 2500 ppm e cálcio com 1700 ppm [36].

Os resultados de propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados a partir de ligas produzidas por R-D são razoáveis, se comparados aos produzidos a partir de ligas fundidas, como pode ser visto na tabela 7.

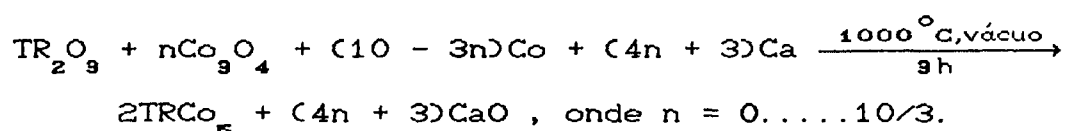
Pelo número de publicações, o número de grupos envolvidos em pesquisa de desenvolvimento do processo R-D para a liga Nd-Fe-B é muito reduzido. Pelos resultados obtidos, o processo é promissor, já que as propriedades magnéticas são comparáveis. Pesquisadores da Sumitomo [40] citam este processo como sendo um dos processos de obtenção da liga na forma cristalina.

b-) Processo de Co-Redução.

Este processo foi desenvolvido originalmente por H. G. Domazer da Goldschmidt [34], trabalhando com redução calciotérmica de ligas TRCo_5 . Ele partiu de duas idéias: primeiramente um suprimento uniforme de cálcio para todas as

partes da mistura, o que poderia ser obtido utilizando-se vapor de cálcio, que por sua vez poderia ser facilmente obtido pelo uso de vácuo. E em segundo lugar, ele queria um balanço energético aproximadamente nulo, o que poderia ser obtido pela adição de um óxido de um metal 3d, como o Co, que é fortemente exotérmico, à reação de redução do óxido de TR pelo cálcio.

Devido à redução simultânea dos óxidos de TR e de Co, Domazer chamou esse processo de "Co-Redução". Ele pode ser descrito pela reação



Industrialmente, esse processo é realizado como descrito a seguir. Os pós dos vários componentes, i.e., óxidos de cobalto e de TR, cobalto metálico e ainda o cálcio granulado, são pesados e misturados em um misturador mecânico. A mistura é compactada e colocada em um cadinho de aço inox, revestido internamente com CaO sinterizado. O cadinho é selado por uma tampa na qual está soldado o tubo para evacuação. O conjunto é transferido para um forno resistivo, quando então é feito vácuo dentro do reator e, também, do forno. O ciclo térmico inicia e são observados dois eventos: a 400°C ocorre um aumento rápido de pressão, devido à evolução de gases provenientes da mistura; e acima de 850°C a reação de redução inicia perceptivelmente, por ser a taxa de aumento de temperatura maior do que a fornecida pelo forno. A carga é mantida à temperatura de 1000°C por duas horas. Durante este tempo ocorre deposição de cálcio nas paredes do tubo de evacuação do cadinho. Após o resfriamento, o cadinho é aberto

mecanicamente. A massa reduzida, de cor cinza, é então triturada e moída. O pó moído é colocado em um recipiente contendo água e nitrogênio como atmosfera protetora, e é agitado durante várias horas. Após este tempo o cálcio residual oxida e o óxido de cálcio é hidratado. O hidróxido de cálcio resultante é eliminado por enxágue da liga em ácido diluído. A liga passa por um processo de filtragem e é enxaguada várias vezes com água. A mistura pó da liga-água é colocada para secar em um secador a vácuo de câmara rotativa, a uma temperatura na faixa de 80-100°C. Em 1975 este processo começou a ser utilizado em escala industrial pela Goldschmidt, para a produção das ligas TRCo₅, principalmente [34].

Em 1985, C. Herget, da Goldschmidt, apresentou resultados da produção de ligas Nd-Fe-B via co-redução. Em seu artigo é mencionado que foi desenvolvido um processo de separação de resíduos provenientes da redução que permite a produção de ligas com até 41% at Nd. Foi mantida uma relação TR/Fe maior do que a sugerida pela Sumitomo, para evitar desvios de composição pela oxidação do Nd. Trabalhando em condições de laboratório, C. Herget obteve ligas com teor de oxigênio na faixa de 1200-1500 ppm e cálcio na faixa de 600-1100 ppm. As ligas produzidas foram utilizadas para a produção de ímãs. Também em condições de laboratório, para o processamento do pó até a compactação e sinterização, o teor de oxigênio medido no ímã já pronto para utilização foi de 6000-8000 ppm. O resultado das propriedades magnéticas para o ímã de composição próxima à da Sumitomo, obtido da liga co-reduzida, pode ser visto na tabela 8.

Também este processo mostrou ser viável para a produção da liga Nd-Fe-B para aplicação em ímãs comerciais. A partir de maio de 1985, C. Herget estava prevendo a venda comercial da liga

obtida por co-redução [27].

Referência	Liga	Br (T)	H _{ci} (kA/m)	(BH) _{max.} (kJ/m ³)
S.X. Zhou [36]R-D	Nd _{16,8} Fe _{72,7} B ₁₁	1,2	720	266
C. Herget [27]R-D	Nd _{16,3} Fe _{75,6} B _{8,1}	1,08	320	168
Sagawa [10]FI	Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈	1,2	960	290
Shuming Pan [24]FA	Nd ₁₆ Fe ₇₃ B ₁₁	1,07	888,75	223,68

R-D - Redução-Difusão; FI - Fundida em forno a indução;

FA - Fundida em forno a arco.

Tabela 7 - Comparação das propriedades magnéticas entre imãs obtidos a partir de ligas fundidas e R-D.

2.5.3 - Comparação entre os dois processos

Ambos os processos mencionados acima para obtenção da liga ternária apresentam vantagens e desvantagens. Quanto ao processo de redução calciotérmica, podemos mencionar como vantagens os seguintes itens:

- alto rendimento da liga;
- produção da liga "in situ" já na forma de pó, não precisando o mesmo passar pela etapa de trituração como no caso da fusão;
- redução de custo pelo uso da TR na forma de óxido;
- facilidade de manuseio da mistura, devido ao uso do óxido de TR, portanto sem problemas de oxidação da mesma;

- não há problemas de perdas da TR por reação com o cadinho pois, à medida em que é reduzida, imediatamente interdifunde formando a liga;
- custo do equipamento utilizado é baixo.
- temperatura de redução é baixa, ocorrendo a formação da liga no estado sólido.

Como desvantagens são citados os seguintes itens:

- alto custo do cálcio como agente redutor;
- produção em batelada;
- cuidados na etapa de remoção de resíduos;
- teores residuais de cálcio e oxigênio acima dos obtidos por fusão.

Quanto ao processo de fusão podem ser citados como vantagens os seguintes itens:

- produção em quantidade maior;
- pó de qualidade melhor, já que não há a presença de cálcio e o teor de oxigênio é bem inferior;
- a operação do processo de fusão é mais simples.

As desvantagens do processo de fusão são citadas abaixo:

- o custo inicial do equipamento é elevado;
- a câmara que deve ser mantida em atmosfera inerte é maior do que no caso da redução calciotérmica, consumindo mais gás;
- a temperatura de fusão dos componentes é diferente requerendo uma temperatura de trabalho maior;
- a utilização dos componentes da liga na sua forma metálica eleva o custo inicial da liga, requerendo também cuidados no seu manuseio, já que o neodímio está na forma metálica;

- devem ser utilizados cadinhos especiais ou com recobrimento de óxido de neodímio ou óxido de cálcio para evitar reação do mesmo com o neodímio fundido.

Quando da avaliação do processo a ser utilizado para a produção da liga, esses itens devem ser considerados. Devem ser avaliados os investimentos iniciais em infra estrutura e a qualidade da liga a ser produzida, principalmente.

2.5.4 - Escolha do elemento redutor

O processo R-D está baseado na redução dos óxidos de TR por um elemento químico que não venha a ser incorporado na liga, mas que tenha uma energia livre de formação de óxido mais baixa do que a do elemento a ser reduzido. Segundo o diagrama de Elingham, fig.14 , observa-se que há poucos elementos que se enquadram nessa condição, quais sejam: cálcio e tório. Como há uma pequena diferença entre as energias livre de formação dos óxidos desses elementos e do Nd_2O_3 , espera-se que não haja a reação de redução completa desse último e que o calor gerado pela reação seja muito pequeno, ou quase nulo, obtendo-se a massa reduzida quase na forma de pó, facilitando assim sua desintegração. Outras características que devem ser levadas em consideração na escolha do agente redutor são [41]:

- i -) baixo custo do agente redutor;
- ii-) o manuseio do agente redutor deve dispensar o uso de técnicas sofisticadas;
- iii-) a pureza do agente redutor deve ser alta para evitar contaminação da liga;

iv -> o ponto de fusão e evaporação do mesmo deve ser alto para evitar perdas por evaporação durante a redução;

v -> deve permitir fácil separação entre o produto formado pela reação de redução e a liga.

Um processo de redução metalotérmica, quando é aplicado, tem por objetivo obter a liga ou o metal pretendido fundido e separado da escória, facilitando assim a separação dos mesmos. Segundo Dautzenberg [34], para que isso ocorra é necessária uma diferença de calor de formação entre os óxidos do agente redutor e do elemento a ser reduzido de aproximadamente 72 kCal/g.mol. No caso da redução do Nd_2O_3 pelos elementos citados acima, essa diferença é menor. Além disso, à temperatura em que ocorre a reação, os metais envolvidos não fundem pois, como já citado acima, a reação ocorre no estado sólido. Portanto, a separação entre o agente redutor e a liga não é tão facilitada, constituindo um passo à parte no processamento da liga.

Normalmente não se utiliza a quantidade de cálcio estequiométrica requerida para a redução, mas sim uma quantidade acima para garantir a completa redução. Entre os trabalhos publicados, a quantidade de cálcio utilizada é distinta. R. J. Zabala, mencionado por F. G. Jones [38] utilizou 1,2 - 1,5 vezes o cálcio estequiométrico; S. X. Zhou menciona 1,3-1,4; E. G. Guilherme cita 1,8. C. Herget não cita a quantidade de cálcio que utilizou. A quantidade de cálcio utilizada é importante para o custo final da liga, porque o custo dele, aqui no Brasil, é relativamente elevado, por se tratar de um elemento importado.

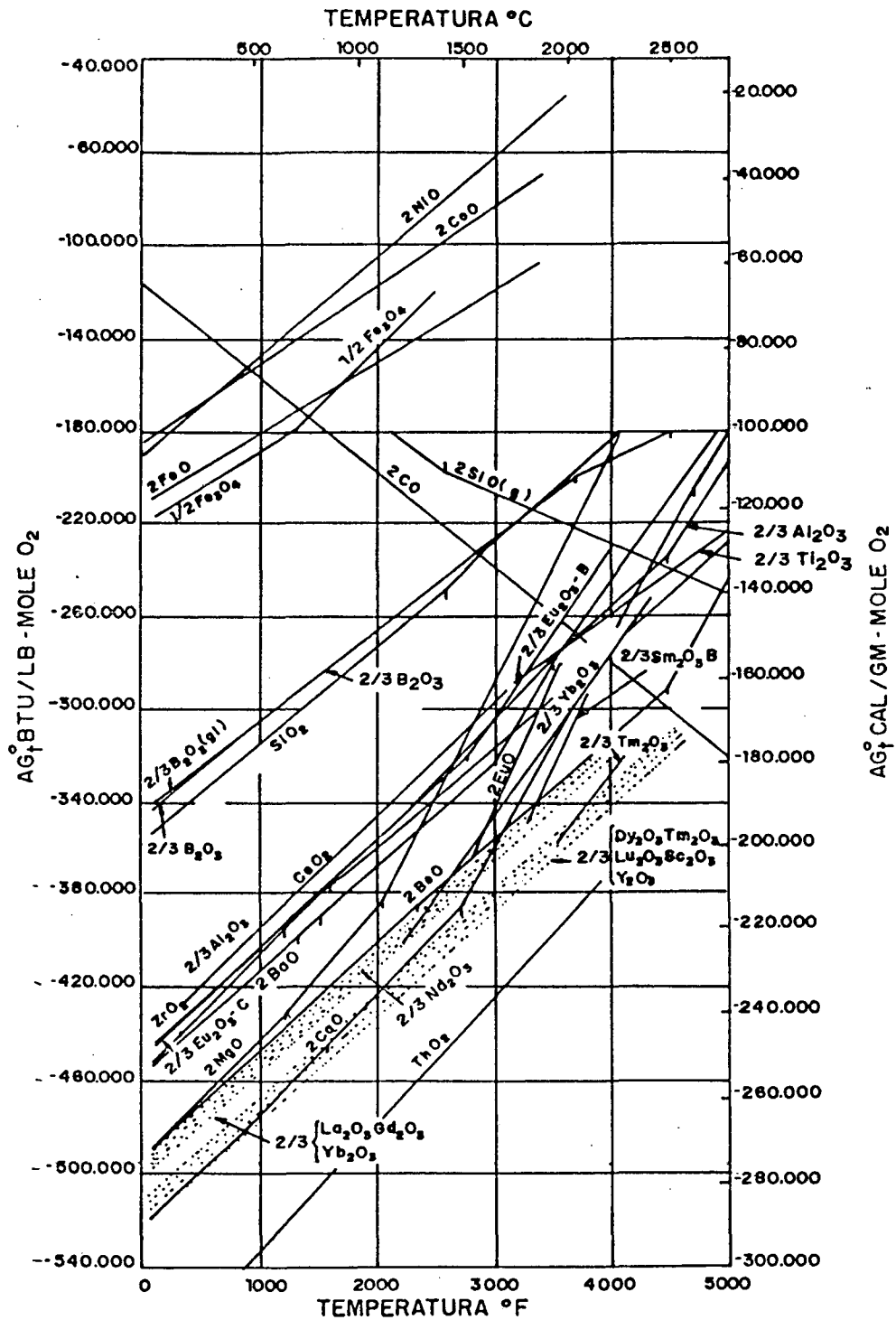


Fig. 14 - Diagrama de Elingham

CAPÍTULO 3

PRODUÇÃO DE ÍMÃS A BASE DE NEODÍMIO-FERRO-BORO POR METALURGIA DO PÓ

3.1 - Introdução

A técnica de metalurgia do pó, aplicada aos materiais magnéticos duros, apresenta, além da vantagem de obtenção do ímã na sua forma final, a indução da textura (orientação preferencial das partículas) requerida [42]. Essa é decisivamente a técnica consagrada para a obtenção de ímãs permanentes anisotrópicos.

Genericamente, a produção de ímãs permanentes envolve os seguintes passos: preparação da liga, pré-moagem, moagem, controle e ajuste da composição, alinhamento das partículas em campo magnético e compactação, sinterização e tratamento térmico, usinagem, recobrimento anti-corrosão, magnetização final.

3.2 - Preparação da Liga

As ligas Nd-Fe-B, como já citado na secção 2.5, podem ser preparadas industrialmente por dois processos: fusão por indução a vácuo ou sob atmosfera de argônio e redução calciotérmica.

Atualmente as ligas Nd-Fe-B comercializadas são obtidas principalmente por fusão. A grande vantagem nesse processo é a

possibilidade de obter-se ligas com teor de oxigênio < 200 ppm [43].

3.3 - Pré-moagem

Quando o processo de obtenção da liga é por fusão, há necessidade de trituração dos lingotes para então passar-se ao estágio de moagem propriamente dito.

A pré-moagem pode ser realizada em trituradores de mandíbulas ou em moinhos de martelo de alta energia [10, 43], sob atmosfera de nitrogênio, até obter-se tamanho de partícula menor que $500 \mu\text{m}$. Sagawa e colaboradores [10] mencionam uma pré-moagem em triturador de mandíbulas até tamanho de partícula de $\cong 1 \text{ mm}$, seguida de moagem em moinho de disco para obter tamanho de $\cong 100 \mu\text{m}$.

Devido à alta reatividade dessas ligas e da crítica dependência de suas propriedades magnéticas da composição química, a pré-moagem e os passos seguintes requerem um efetivo cuidado no sentido de evitar contaminação da liga. Particularmente a sua oxidação pela presença de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ deve ser mantida a um nível mínimo possível.

Um método alternativo de pré-moagem foi desenvolvido por I. R. Harris [44], tendo como base a reatividade da liga com o hidrogênio. Muitos trabalhos foram desenvolvidos sobre esse método [45] e hoje ele é aplicado industrialmente na Europa [46]. Por esse método, o tamanho final de partícula obtido diretamente do lingote é de $500 \mu\text{m}$.

3.4 - Moagem

O objetivo na moagem é obter-se partículas monocristalinas, e portanto com somente um eixo preferencial de magnetização, possibilitando assim a sua melhor orientação sob campo magnético.

A moagem pode ser realizada em moinho de bolas, atritores ou "jet-milling". Esta última, alternativa, segundo Ormerod [43] apresenta como vantagem uma distribuição granulométrica mais fina.

Atenção deve ser dada ao líquido utilizado durante a moagem, pois o risco de explosão é grande. Jones [38] chama a atenção para o grande risco de explosão ao se trabalhar com solventes clorados.

Landgraf e colaboradores [47] mostram que há um aumento de coercividade do pó com a diminuição do tamanho de partícula até um tamanho de aproximadamente $1,7 \mu\text{m}$. A partir desse valor, a coercividade volta a diminuir. Duas causas são apontadas: a oxidação das partículas finas e a deformação plástica causada pela moagem [48,49].

Ormerod mostra que há uma forte dependência entre o teor de oxigênio medido no pó e o tempo de moagem, fig. 15 [7].

3.5 - Controle e Ajuste da Composição

As propriedades magnéticas dos ímãs permanentes à base de TR são fortemente dependentes da composição. A contaminação do

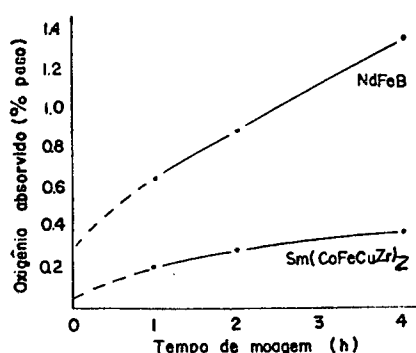


Fig. 15 - Teor de oxigênio versus tempo de moagem para as ligas Nd-Fe-B e Sm-Co. [7]

pó durante sua preparação e, principalmente, a sua oxidação irão causar um desvio da estequiometria desejada, causando perdas, principalmente do elemento TR. Com isso poderá ocorrer uma distribuição de fases magneticamente desfavorável. Após o levantamento das perdas que ocorrem durante o processamento da liga até a moagem, faz-se a adição da porcentagem necessária de uma liga chamada aditiva, que corrigirá a composição.

3.6 - Alinhamento das Partículas e Compactação

Nessa operação o objetivo é o de obter-se o máximo de remanência. Isso obtém-se com o alinhamento do pó em campo magnético, estando o pó dentro da cavidade da matriz de compactação.

Duas técnicas de compactação podem ser utilizadas: compactação uniaxial ou isostática. Nesse último caso pode-se aplicar um campo de maior intensidade, mas a forma das peças

obtidas deve ser simples. A compactação uniaxial pode ser feita com campo aplicado paralela ou transversalmente à direção de compactação. O grau de alinhamento é influenciado pela forma e distribuição do tamanho das partículas, pela intensidade do campo aplicado e pela pressão de compactação [43]. Os ímãs compactados isostaticamente apresentam maiores valores de B_r e $(BH)_{max}$ do que os compactados uniaxialmente. Normalmente a pressão de compactação utilizada é de 200 MPa [10, 50].

3.7 - Sinterização e Tratamento Térmico

A sinterização tem por objetivo a densificação do ímã, promovendo assim um aumento na remanência e eliminação de porosidade aberta, que pode conduzir à completa pulverização do ímã por oxidação. Além disso, essa oxidação interna deteriora a magnetização remanente. A temperatura de sinterização varia na faixa de 1050°C - 1090°C , sob atmosfera de argônio ou sob vácuo. A composição dos ímãs normalmente tratados na literatura, bem como a daqueles comercializados, estão situadas num campo dentro do diagrama de fase onde, durante a sinterização, há uma fase líquida rica em neodímio. A sinterização é, portanto, do tipo com fase líquida permanente, o que facilita a densificação sem crescimento significativo dos grãos [10]. Essa fase líquida pode, segundo Sagawa [10], atuar no sentido de eliminar a camada deformada da superfície das partículas, aumentando com isso a coercividade do ímã. A fig. 16 mostra a influência da temperatura de sinterização nas propriedades magnéticas do ímã [10]. Quanto a densificação durante a sinterização, McGuinness [51] observou que ocorre maior

contração na direção paralela a do alinhamento das partículas, ou seja, na direção do eixo c da célula unitária, fig. 17a. McGuinness

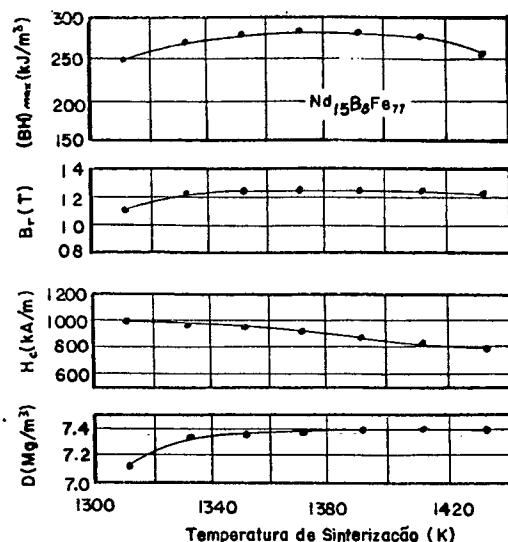
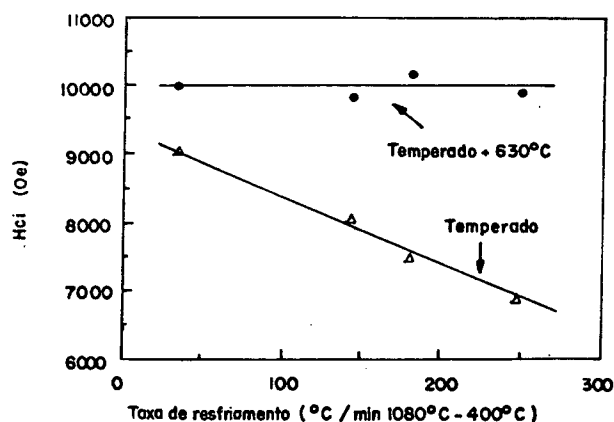
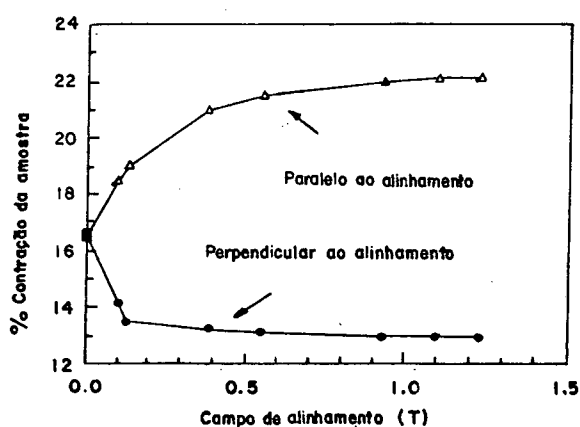


Fig. 16 - Influência da temperatura de sinterização nas propriedades magnéticas dos ímãs $Nd_{15}Fe_{77}B_8$.



a-) Encolhimento na sinterização b-) Coercividade intrínseca

Fig. 17 - Encolhimento durante sinterização e influência da taxa de resfriamento sobre a coercividade intrínseca.

mostrou também uma forte influência da velocidade de resfriamento

após a sinterização sobre a coercividade intrínseca. Na faixa de temperatura de 1080°C - 400°C , fig. 17b, ocorre um decréscimo de coercividade de $10,2 \text{ Oe} (^{\circ}\text{C}/\text{min})^{-1}$ para taxas de resfriamento na faixa de 50 - $250^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Um tratamento térmico a 630°C por uma hora aumentou a coercividade para aproximadamente 10 kOe . Este seu resultado, no entanto, é controverso [52]. G. Schneider e colaboradores [33] observaram uma fase metaestável ferromagnética no sistema Nd-Fe-B com $T_c = 245^{\circ}\text{C}$, que ocorre com resfriamento rápido a partir de temperaturas acima do eutético ternário, e que se transforma em ϕ com tratamento térmico a 600°C . Essa fase pode ser a causadora da queda de H_{ci} com o resfriamento rápido, após a sinterização. Como ela se transforma em ϕ durante o tratamento térmico, explica-se também o aumento em H_{ci} .

3.8 - Usinagem [43]

A usinagem tem por objetivo corrigir variações de tamanho do ímã que possam ter ocorrido durante a sinterização. Além disso, é importante um bom contato entre a superfície do ímã e a do componente no qual será colocado, devendo haver, portanto, uma usinagem de tais superfícies.

3.9 - Recobrimento Anti-corrosão [43]

Para aumentar a resistência à corrosão do ímã à base da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, faz-se uma cobertura do mesmo. Os critérios abaixo devem ser preenchidos para obter-se uma boa proteção:

- i-) o recobrimento deve ser fino o suficiente para minimizar camadas de ar no circuito magnético;
- ii-) deve ser uniforme e prover completa cobertura de todas as superfícies do ímã;
- iii-) deve ser aderente às outras partes do circuito magnético;
- iv-) a tecnologia de recobrimento deve envolver pouco ou nenhum hidrogênio;
- v-) a tecnologia de recobrimento deve ser aplicável às diversas formas e tamanhos de ímãs.

Duas técnicas de recobrimento foram aplicadas à classe de ímãs de Nd-Fe-B Neodure, quais sejam:

- a-) deposição iônica de vapor de alumínio produzindo uma espessura de $10 \pm 3 \mu\text{m}$;
- b-) eletropintura catódica (epóxi) que produz uma espessura de $23 \pm 5 \mu\text{m}$.

Esses recobrimentos têm garantia de desempenho de sete dias de resistência ao teste acelerado de umidade.

3.10 - Magnetização Final

Devido à dificuldade de manuseio dos ímãs magnetizados em meio à montagem dos componentes onde será aplicado, esta é realizada, normalmente, com o ímã já montado.

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

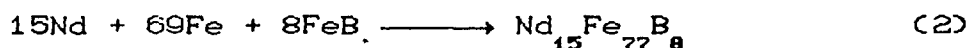
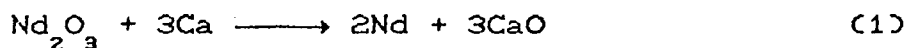
4.1 - Preparação das Ligas

As ligas foram preparadas pelo processo de redução-difusão calciotérmica (R-D), utilizando-se Nd_2O_3 fornecido pelo IPEN, pó de Fe ASC 100.29 ($13,87\mu\text{m}$), pó da liga FeB ($4,17\mu\text{m}$) e Ca granulado (3-6 mm). A tabela 8 mostra as principais impurezas citadas na literatura para essas matérias primas.

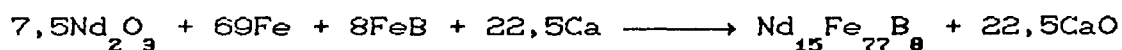
Matéria Prima	Fornecedor	Grau de pureza (% peso)	Impurezas mais comuns (% peso)
Nd_2O_3	IPEN	>99%	<div> <div> Ce, Gd, La, Pr, Sm, Y Al, Ca Fe, Mg Si, Cu </div> <div> Total = 0,14máx </div> </div>
FeB	Johnson Matthey	99%	C=0,9máx Al=0,5máx Si=0,9máx
Fe	Hoganas	99,5%	C=0,01máx
Ca	Johnson Matthey	99,5%	Al<0,01; Fe=0,005 Mn=0,005; Mg<0,50 Si=0,005; Sr=0,02

Tabela 8: Impurezas mais comuns encontradas na matéria-prima, citadas pela literatura. [35, 53]

A carga foi calculada com base nas reações de redução (1) e de difusão (2). Estequiometricamente a carga é composta de 32,30% de Nd_2O_3 , 6,83% de FeB, 49,33% de Fe e 11,54% de Ca. Como produto da reação têm-se 83,85% da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ e 16,15% de CaO e CaO .



A reação completa é descrita abaixo:



Sobre a quantidade estequiométrica do Nd_2O_3 e do Ca foram adicionados excessos de Nd_2O_3 correspondendo a até 10% de excesso de Nd e de 30 a 100% de excesso de Ca. Os pós de Nd_2O_3 , de FeB e de Fe foram misturados durante 30 min em moinho do tipo almofariz, sem atuação da pressão da mó. Após esse tempo, a mistura foi dividida em oito partes e então carregada em um cadinho de aço inox, em camadas intercaladas de mistura e cálcio, de forma que as camadas em contato com a tampa e com o fundo do cadinho fossem de Ca. A melhor homogeneização da carga foi obtida com vibração do cadinho após o carregamento de uma camada de Ca e da mistura [41]. As cargas foram preparadas para a produção de 45 g da liga.

Após o carregamento, o cadinho foi fechado com uma tampa de aço inox, rosqueada, com um furo central para encaixe do termopar, para que esse pudesse entrar em contato com a mistura. O conjunto, cadinho e termopar, foi transferido para uma retorta de aço inox refratário, evacuada. O aquecimento foi feito introduzindo a retorta evacuada com o cadinho e termopar em um forno tubular resistivo. Até a temperatura de 500°C a bomba de vácuo rotativa atuou sobre o sistema, evacuando a retorta durante o aquecimento. De 500°C a 800°C foram feitas três lavagens sucessivas da atmosfera com gás argônio BC (baixa concentração-99,997% pureza mín. e oxigênio máx. 1 ppm). Após 800°C a retorta foi preenchida com o gás argônio a uma pressão de $0,5 \text{ kgf/cm}^2$,

permanecendo com esse gás até o final do processo. A velocidade de aquecimento foi em média de $32-35^{\circ}\text{C}/\text{min}$, considerando-se desde a temperatura ambiente até a temperatura de tratamento. A velocidade de resfriamento foi de $129-151^{\circ}\text{C}/\text{min}$, considerando-se a faixa desde a temperatura de tratamento até 600°C . O controle de temperatura foi feito por meio de um variador de voltagem, obtendo-se, em média, variações máximas de 8°C . O ciclo térmico está esquematizado na fig. 18. O conjunto descrito acima, com forno e retorta, é mostrado esquematicamente na fig. 19.

Após o processo R-D o cadinho foi aberto mecanicamente, já que durante a reação ocorre vedação da tampa pela condensação do vapor de Ca na mesma. A massa reduzida apresentou uma cor esverdeada e aparência esponjosa. A fig. 20 mostra a distribuição do pó da liga e do óxido de cálcio após R-D. As ligas foram acondicionadas em tubos plásticos mantidos sob vácuo em dessecador com sílica-gel. A desintegração das mesmas para posterior lavagem, foi feita mecanicamente em moinho planetário de alta energia, até obter-se tamanhos de partícula na faixa de $200-38\ \mu\text{m}$. Durante a desintegração a liga foi mantida imersa em tolueno com vácuo parcial no interior do moinho.

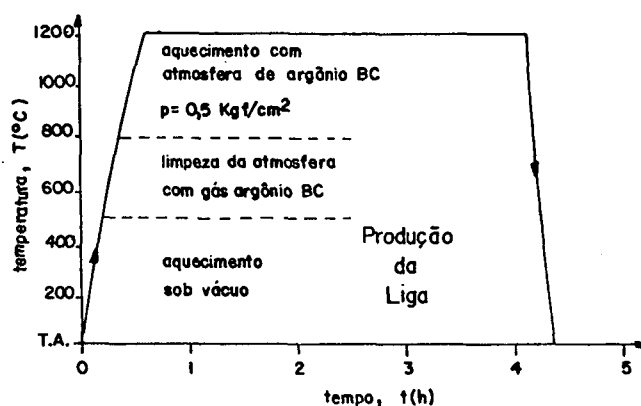
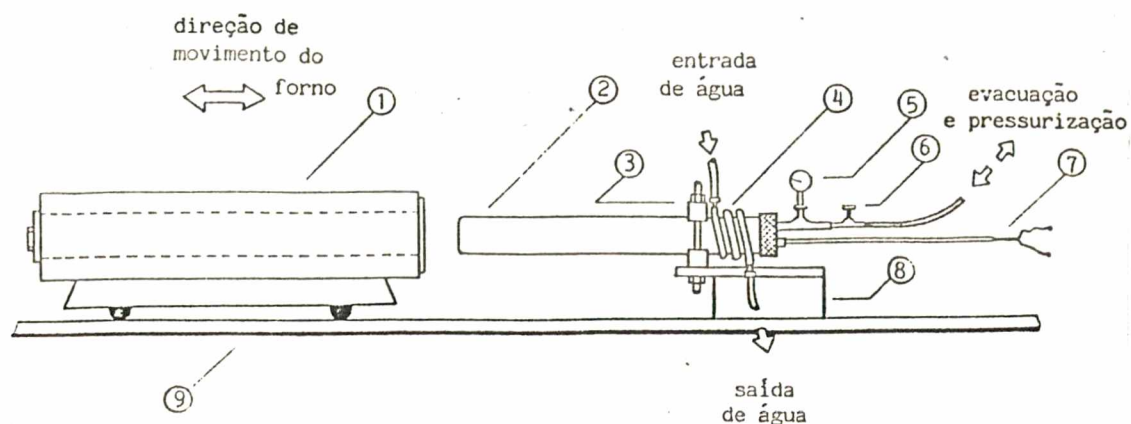


Fig. 18 - Ciclo térmico da produção da liga via R-D.



- 1 - Forno tubular Heraeus
- 2 - Tubo de produção da liga e de sinterização
- 3 - Dispositivo de fixação do tubo na base
- 4 - Serpentina de arrefecimento da entrada do tubo
- 5 - Manovacúmetro
- 6 - Válvula reguladora de vazão
- 7 - Termopar (em uma das extremidades deste é alojado o cadinho, na outra é conectado um multímetro)
- 8 - Base fixa
- 9 - Trilho (permite o movimento do forno)

Fig. 19 - Conjunto utilizado na produção e sinterização da liga R-D

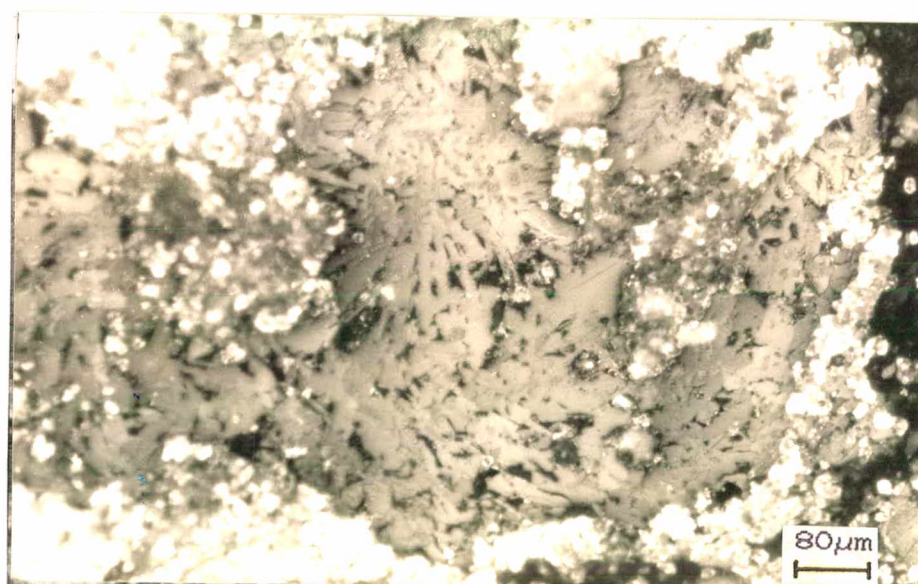


Fig. 20 - Distribuição do pó da liga e do CaO após R-D.

4.1.1 - Processo de redução-difusão calciotérmica

Com o objetivo de se avaliar os efeitos das variáveis do processo sobre a microestrutura da liga obtida, foi utilizada como condição inicial de tempo e temperatura, aquela citada por Herget [27], ou seja: 1200°C / 4h. Nessa condição de tempo e temperatura foi variada a porcentagem de excesso de Ca de 30-100%. Com o resultado dessa série de produções foi determinada a porcentagem de Ca a ser utilizada nos experimentos seguintes. Mantendo-se então a porcentagem de Ca fixa, observou-se o efeito da temperatura, do excesso de Nd e do tempo. A tabela 9 apresenta um resumo dos experimentos realizados.

Variável Analisada	Faixa de Variação analisada	Condições Fixadas
Ca (% de excesso)	30,40,50,60,80,100 (%)	$T=1200^{\circ}\text{C}$; $t=4\text{h}$ Excesso de Nd=10%
T ($^{\circ}\text{C}$)	1200, 1100, 1050 ($^{\circ}\text{C}$)	$t=4\text{h}$; Excessos de Ca=50% e de Nd=10%
Nd (% de excesso)	0 ; 10 (%)	$T=1100^{\circ}\text{C}$; $t=4\text{h}$ Excesso de Ca=50%
t (tempo de R-D em h)	4 ; 5 (h)	$T=1100^{\circ}\text{C}$; Excessos de Ca=50% e de Nd=0%

Tabela 9 : Resumo dos experimentos realizados.

Todas as ligas foram produzidas em atmosfera de argônio BC. O tempo de reação foi considerado a partir do momento em que a temperatura lida no termopar em contato com a mistura, dentro do cadinho, atingiu a temperatura de reação desejada. Os tempos e temperaturas foram escolhidos dentro de uma faixa que pudesse ser aplicada industrialmente.

Na série de experimentos em que foi analisada a

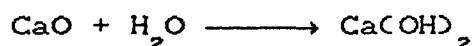
influência da porcentagem do excesso de Ca, a velocidade de aquecimento foi em média de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, considerando o aquecimento desde a temperatura ambiente. A velocidade de resfriamento foi em média de $129^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sendo que a máxima foi de $149^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a mínima de $110^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Essas velocidades de resfriamento estão abaixo daquela mencionada pela literatura, $2400^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [30], para evitar a formação de Fe- α primário. Portanto, do ponto de vista de velocidade de resfriamento, é de se esperar o surgimento dessa fase nos experimentos. Favorece ainda o seu surgimento, o fato de que velocidades normais de resfriamento ($10\text{-}40^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ainda são insuficientes para que o Fe- γ que precipita seja completamente consumido pela reação peritética, que por natureza é uma reação muito lenta.

Na série seguinte de experimentos, a velocidade de aquecimento foi em média de $35^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A velocidade de resfriamento foi em média de $151^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sendo que a máxima foi de $170^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a mínima de $141^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Da mesma forma que anteriormente, essas são velocidades consideradas baixas para evitar a precipitação de Fe- α primário.

As ligas produzidas foram desintegradas e lavadas para sua análise por difração de raio-x, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS) e microscopia ótica (MO) com efeito Kerr, para observação de domínios magnéticos. A microestrutura foi observada também logo após R-D, sem passar pela lavagem, com MO e efeito Kerr. Com essa série de experimentos foi possível determinar a melhor condição para obtenção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

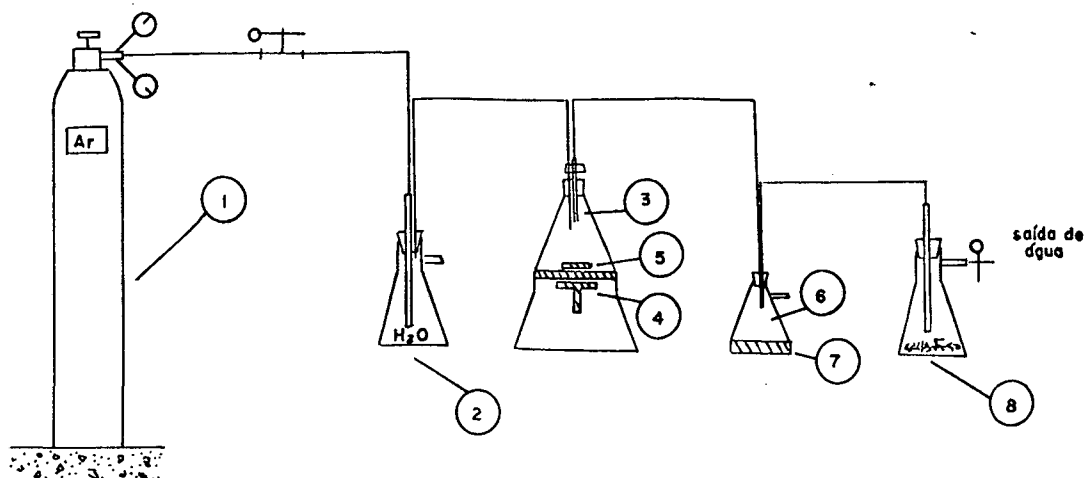
4.1.2 - Eliminação dos resíduos do processo R-D

Os produtos do processo R-D são, além da liga, o óxido do agente redutor, CaO, um excesso de Ca metálico que não tenha sido utilizado na reação e Nd_2O_3 que não tenha sido completamente reduzido. Para a retirada desses resíduos da reação, a liga desintegrada foi lavada em água destilada e em seguida passou por uma etapa de lixiviação com um ácido diluído. Durante a lavagem foi mantida uma atmosfera de argônio comercial (5 ppm de umidade e 5 ppm de oxigênio). A água utilizada para lavagem foi degasada previamente com argônio durante 20min/500ml. O sistema de lavagem é mostrado esquematicamente na fig.21. O controle do tempo de lavagem foi feito por meio de medidas de pH da solução, que varia desde pH básico no início da lavagem até pH neutro, quando então é concluída. O pH básico é devido à formação do hidróxido de cálcio conforme a reação



Como alternativa ao processo de lavagem com água, foram também feitas lavagens com um complexante químico para retirada preferencial do Ca. Foi utilizado como complexante o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), cuja molécula é mostrada na fig. 22. Sua função é a de complexar todos os íons cálcio presentes na solução. Foi utilizado o mesmo sistema de lavagem citado acima.

Após a lavagem, foi feita uma lixívia ácida com Nital 1% vol e com ácido acético glacial 10% vol, por 40 s e 5 min, respectivamente. O objetivo dessas etapas de lixiviação foi de retirar os óxidos de Ca e Nd remanescentes. A solução ácida foi eliminada por uma segunda lavagem em água destilada e, em seguida, com acetona, para eliminar toda a água, facilitando a



1 - cilindro de gás argônio comercial;

2 - recipiente alimentador de água com degaseificação;

3 - recipiente de lavagem;

4 - agitador magnético;

5 - barra magnética;

6 - recipiente de segurança;

7 - ímã permanente;

8 - borbulhador;

9 - mangueira para passagem de água e de gás

Fig.21: Esquema da montagem do sistema de lavagem.

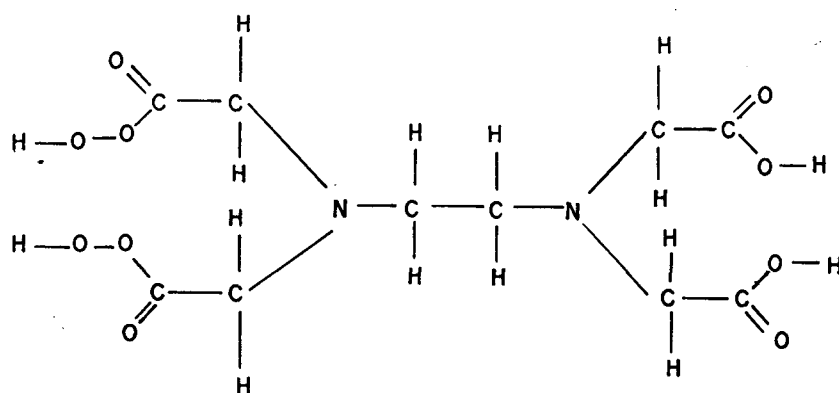


fig. 22 - Molécula do etilenodiaminotetracético - EDTA.

secagem do pó, que foi feita sob vácuo à temperatura ambiente.

O efeito do meio de lavagem foi avaliado fazendo-se

difração de raio-x do pó da liga, análise por EDS , metalografia quantitativa e medidas de densidade de amostras sinterizadas.

4.1.3 - Moagem

As ligas foram moídas em um moinho planetário de alta energia, tendo esferas de aço como elementos de moagem . O meio de moagem utilizado em todos os casos foi tolueno com vácuo parcial no interior do moinho. Foram feitas moagens de até 3 h para determinação do tempo de moagem necessário para obter-se tamanho de partícula da ordem de 5-10 μm .

Após a moagem o pó foi separado das esferas por peneiramento. A secagem do pó foi feita por vácuo e em seguida o mesmo foi utilizado para a medição do tamanho de partícula em MO e a compactação de amostras para sinterização e para análise em MEV e EDS.

4.1.4 - Compactação sob campo magnético

As amostras para sinterização foram compactadas sob campo magnético para permitir o alinhamento das partículas. Para tanto, foi projetado e construído um magnetizador (eletroímã). O campo magnético aplicado durante a compactação é variável, sendo função da tensão aplicada nas espiras e da distância entre os punções (entreferro). Com esse eletroímã adaptado a uma máquina de ensaios universal, marca Wolpert, para 10 t, foi possível fazer-se compactação uniaxial com campo magnético paralelo à

direção de aplicação de carga. Para permitir que as linhas de campo passassem através do pó, foi construída uma matriz em aço inox austenítico, sendo os punções construídos em aço 1020, devido a sua boa permeabilidade magnética. A pressão de compactação máxima utilizada com esse ferramental foi de 200 MPa. O campo magnético foi mantido em cada compactação até a retirada da carga, sendo em seguida aplicado um campo reverso para permitir a extração das amostras. A fig. 23 mostra o dispositivo de compactação sob campo magnético e a fig. 24 mostra a variação da intensidade do campo magnético em função da tensão aplicada e da distância entre punções (entreferro).

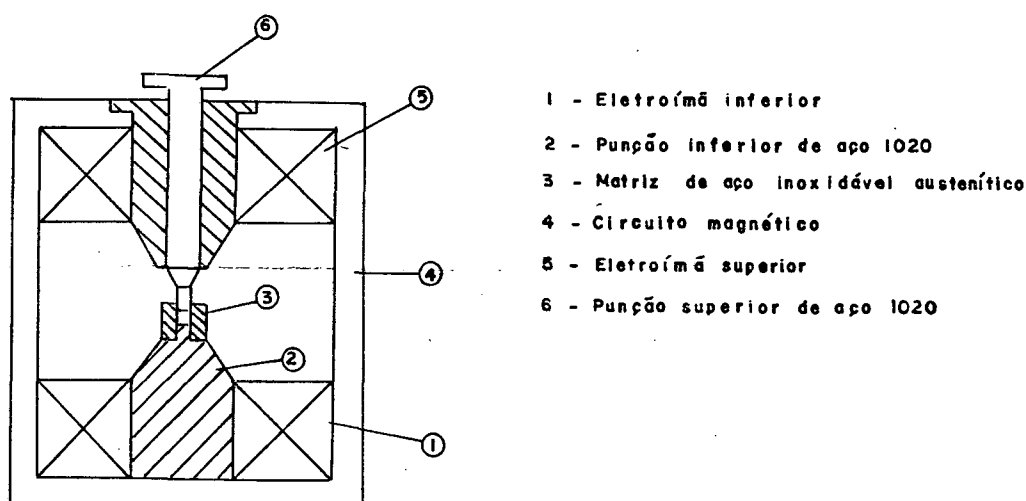


Fig. 23 - Dispositivo para compactação do pó sob campo magnético.

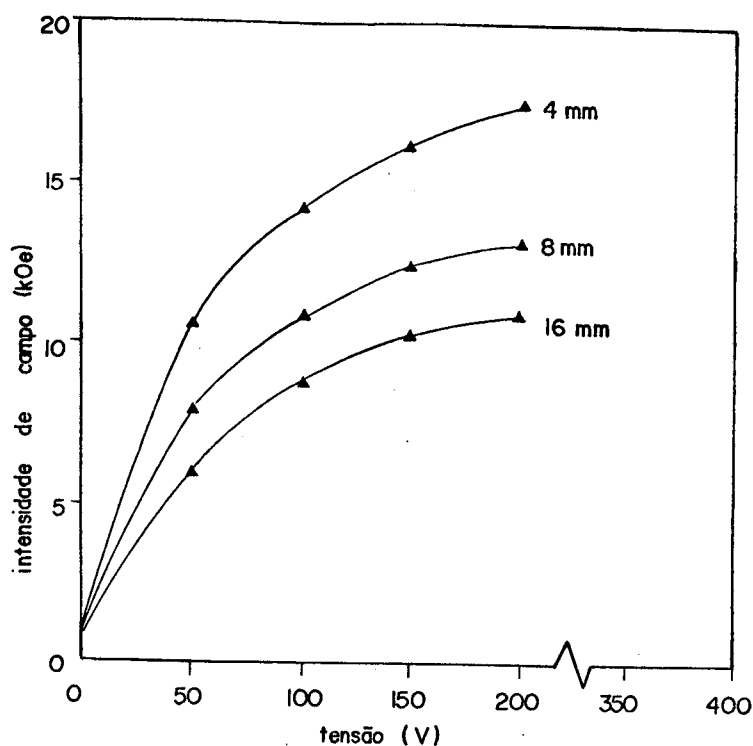


Fig. 24 - Variação da intensidade do campo magnético em função do entreferro e da tensão aplicada.

4.1.5 - Sinterização e tratamento térmico

Para a sinterização e tratamento térmico foi utilizado um sistema semelhante àquele da produção da liga.

Como atmosfera de sinterização foi utilizado gás argônio BC. O ciclo de sinterização e tratamento térmico é mostrado na fig. 25. A velocidade média de aquecimento foi de $205^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, desde a temperatura ambiente até 1080°C . O tempo de sinterização foi de 1 hora, sendo as amostras resfriadas até a temperatura ambiente, para em seguida ser realizado o tratamento térmico a 620°C por 1 hora.

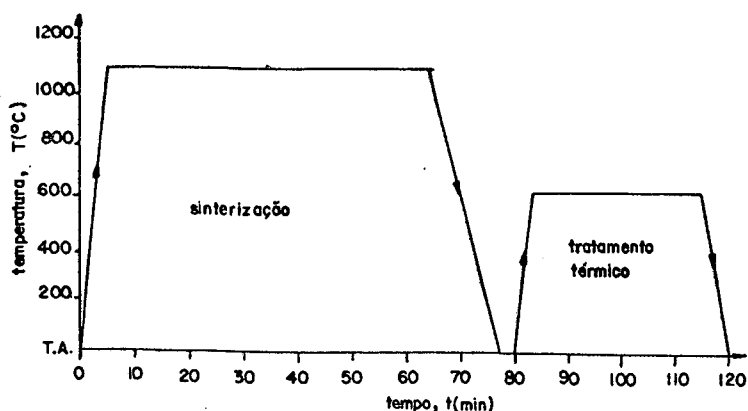


Fig. 25 - Ciclo térmico de sinterização e tratamento térmico.

4.2 - Análises Realizadas

4.2.1 - Caracterização da liga quanto as fases presentes

A caracterização da liga foi feita por difração de raio-x, comparando-se os difratogramas das ligas produzidas com o difratograma do pó da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ comercial da Johnson Matthey e com o difratograma do pó do ímã comercial Vacodym 370. Com esta técnica foi possível determinar quais as condições de produção para obter-se uma liga comparável à liga comercial. Para essa análise, os pós foram moídos até passarem na peneira 38 μm .

Para caracterização das fases presentes na liga foi feita análise da microestrutura por microscopia ótica com efeito Kerr. As amostras para análise foram retiradas da massa reduzida, aleatoriamente, antes da lavagem. A análise foi feita antes da lavagem para preservar as fases principais intactas. Como a fase η e a fase rica em neodímio ocorrem principalmente no

contorno de grão da fase ϕ , elas se separam durante a trituração da massa reduzida e moagem, dificultando sua observação. As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas e polidas até alumina 0,3 μm . Como lubrificante foi utilizado álcool para prevenir oxidação da fase rica em Nd.

Utilizando-se o efeito Kerr para observação de domínios magnéticos, foi realizada com facilidade a metalografia quantitativa. A fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ) apresenta estrutura de domínios magnéticos e é a que está presente em maior quantidade. A fase $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η) sob luz polarizada apresenta uma cor alaranjada, tem forma de losango e, por ter uma estrutura anisotrópica, é óticamente ativa. O Fe- α (ferrita) é normalmente de forma arredondada, com sua superfície riscada e "enrugada" e, por ter estrutura cúbica, não é óticamente ativo. A fase rica em Nd é de forma alongada, pois está presente no contorno de grão de ϕ e na junção tripla de grãos de ϕ . Por ser uma fase de dureza muito baixa, deve-se cuidar no polimento pois é arrancada com facilidade. Por essa causa, em amostras sinterizadas, normalmente contam-se porosidade e fase rica juntas.

Foram feitas micrografias de cinco regiões diferentes de cada amostra, todas com mesma ampliação. Para verificação da porcentagem das fases, foi desenhada uma rede para contagem de pontos, de acordo com a orientação da norma ASTM E576-76. O número total de pontos contados para uma determinada fase em uma amostra, foi dividido pelo número total de pontos da rede, dando assim a fração volumétrica daquela fase na liga. Também foi utilizado o método de comprimento dos interceptos, norma ASTM E20. Foi adotada essa metodologia, visto que o analisador automático de imagens disponível não pode distinguir as fases por suas

tonalidades, já que eram muito próximas.

Para confirmação da composição química das fases principais foi utilizada a técnica de análise com EDS (Espectrômetro de Energia Dispersiva). Esta, no entanto, não permite a análise de elementos com número atômico abaixo de 11 (elemento Na), deixando de analisar o B. No cálculo da carga, a quantidade de B adicionada corresponde a 8% at, e como ele é adicionado na forma da liga FeB, considerou-se que não houve perdas do mesmo. Foram realizadas análises com WDS (Espectrômetro de Comprimento de Onda dispersivo) em algumas amostras, confirmando o teor de B presente na liga.

4.2.2 - Determinação da composição química

A análise da composição química foi feita utilizando-se um EDS EG&G ORTEC 5000 com cristal de Si(Li), com possibilidade para analisar elementos de número atômico de 11 a 92 (Na - U). Esse detector está acoplado a um MEV JEOL 35CF (30kV, 200000X).

Para determinação da composição química da liga, foram compactadas amostras, e analisadas antes da sinterização e após a sinterização. Foram feitas análises em três regiões, no mínimo, com ampliação de 20X para coletar raio-x da maior superfície possível da amostra, evitando-se assim medir composição em regiões isoladas. O tempo ativo de análise foi de 120 segundos com tensão de aceleração dos elétrons de 20 kV. Esses parâmetros foram mantidos para todas as análises. Assim foram analisados os elementos Fe, Nd e Ca. Antes de cada série de análises foram feitas análises de amostras de composição conhecida: Vacodym 370 e

Neomax 35. Essas análises foram feitas com o objetivo de ter-se um padrão de comparação e também de verificação do equipamento.

A composição química das fases foi feita com uma ampliação tal que todo o feixe de elétrons ficasse garantidamente sobre a fase, dentro do contorno da mesma. Da mesma forma foram feitas medidas sobre as fases dos ímãs comerciais utilizados como padrão.

Como comentado no item 4.2.1, o teor de B foi considerado constante e igual a 8% at, já que esta foi a porcentagem adicionada na carga antes da R-D, na forma da liga FeB. Para confirmação desse teor de B e para medidas de oxigênio, foram feitas análises com WDS acoplado a um MEV SU30 da Cameca. A curva padrão utilizada como referência para análise dos elementos, foi feita utilizando-se o B e o Fe puros. Para o Nd foi utilizado um padrão de NdF_3 e para o oxigênio, um padrão de Al_2O_3 .

4.2.3 - Cálculo do rendimento do processo R-D

O rendimento do processo foi calculado de duas maneiras [41].

a-) Método Convencional

Esse método baseia-se na relação entre a massa da liga obtida após a lavagem e a lixiviação e a massa da liga que deveria ser obtida, considerando-se o rendimento teórico.

$$\rho = \frac{mf}{mt} \times 100 \quad (4)$$

onde

ρ = rendimento

mf= massa da liga obtida

mt= massa teórica

b-) Método Alternativo

Por esse método, o rendimento é calculado pela a razão entre a porcentagem de Nd metálico presente na liga e a porcentagem teórica de Nd que foi calculada para estar presente na liga.

$$\rho = \frac{\% \text{ Nd inc}}{\% \text{ Nd teo}} \times 100 \quad (5)$$

onde

ρ = rendimento

% Nd inc = porcentagem de Nd incorporado (Nd metálico)

% Nd teo = porcentagem de Nd teórico

4.2.4 - Determinação do tamanho de partícula e distribuição granulométrica

O tamanho de partícula foi medido num microscópio ótico Neophot 30, segundo a norma ASTM E20. Por esse método pode-se medir tamanhos na faixa de 0,5 a 100 μm . A amostra do pó a ser analisada foi misturada com uma pequena quantidade de baquelite de granulometria fina, e então embutida a quente. Esse procedimento garantiu uma boa distribuição do pó na superfície, evitando, assim, aglomerados que são facilmente arrancados durante o lixamento. A amostra foi lixada e polida até alumina 0,3 μm utilizando álcool como lubrificante. A medida feita foi a do diâmetro de Feret, que corresponde ao comprimento máximo da partícula medido numa direção fixa. Foram medidas de 100 a 200 partículas e calculado o diâmetro médio. O "diâmetro real

estatístico" foi obtido dividindo-se o diâmetro médio por 0,79 [54]. Essa correção estatística é feita já que nem sempre se tem, no plano de corte da partícula, o seu diâmetro maior.

A distribuição granulométrica foi obtida utilizando-se as medidas do diâmetro de Feret das partículas, divididos os valores por 0,79. Utilizou-se também a distribuição granulométrica obtida por peneiramento do pó quando este ainda não havia sido submetido a lavagem. A vibração do conjunto de peneiras só foi interrompida quando não havia mais variação de peso do pó retido em cada peneira.

4.2.5 - Observação de domínios magnéticos [6]

Os domínios magnéticos foram observados utilizando-se a técnica que envolve o efeito Kerr ou efeito magneto-ótico. Este efeito corresponde a uma rotação do plano de polarização do feixe de luz plano-polarizada durante sua reflexão por uma amostra magnetizada. Foi utilizada a luz de xenônio passando por um polarizador, o qual transmite luz plano-polarizada. Esta luz incide sobre a superfície da amostra e quando reflete, devido a sua interação com os domínios magnéticos, sofre uma rotação cujo ângulo é diferente entre um feixe de luz e outro, devido ao fato de que os domínios adjacentes são orientados antiparalelamente. A luz passa então através de um analisador, que é girado de tal forma que permita passar feixes de luz com plano de polarização de um determinado ângulo, enquanto que os demais são impedidos de passar. Assim, então, têm-se uma figura que apresenta bandas claras e escuras correspondendo aos domínios magnéticos orientados

em direções opostas. As paredes de domínios ou paredes de Bloch aparecem como linhas entre um domínio e outro.

Com essa técnica foi possível distinguir com facilidade, a fase magnética dura, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ), das demais, pois ela apresenta uma estrutura de domínios. A fase $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η) apresenta uma cor que tende ao laranja sob luz polarizada. Fe- α (ferrita), por ter uma estrutura cúbica, não é óticamente ativo.

4.2.6 - Determinação da densidade

A medida da densidade das amostras foi feita utilizando-se o princípio de Arquimedes. A norma ISO 2738 descreve esse método. Foi utilizada uma balança com resolução de 0,1 mg em uma sala climatizada, e água destilada como líquido de referência. As amostras foram previamente protegidas com uma fina camada de parafina, que foi obtida mergulhando-se as mesmas em parafina fundida e em seguida retirando-se o excesso. O erro introduzido na medida por essa camada de parafina, foi calculado para cada amostra e foi menor do que 4.0%. O cálculo final para determinação da densidade foi feito de acordo com a equação

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_a}{m_2 - m_3} \quad (6)$$

onde

ρ = densidade da amostra

m_1 = massa da amostra pesada ao ar

ρ_a = densidade da água ($\approx 1\text{g/cm}^3$)

m_2 = massa da amostra impregnada, ao ar

m_3 = massa da amostra impregnada, em água

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Otimização do Processo de Obtenção da Liga

Com o objetivo de se verificar qual a melhor condição para obtenção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ via R-D, foi realizada uma série de experimentos, conforme a tabela 9, página 86.

A otimização do processo de obtenção da liga envolve uma verificação da influência das variáveis do processo R-D, quais sejam: temperatura de reação, tempo de permanência na temperatura de reação, excesso de Ca, homogeneização da mistura dos pós com o Ca, excessos de reagentes, principalmente do Nd (já-que-se trata do elemento que pode apresentar alguma perda por oxidação durante a reação). Essas variáveis são interdependentes e, por isso, foram feitas variações de cada uma delas isoladamente, mantendo-se as outras variáveis constantes, em cada caso específico. Assim, pode-se avaliar a influência de cada uma delas, nas condições em que foram utilizadas. Os resultados são apresentados e discutidos abaixo.

5.1.1 - Influência do excesso de cálcio

A diferença de energia livre de formação entre o Nd_2O_3 e o CaO , possibilita o uso de Ca para a redução do Nd_2O_3 . No

entanto, essa diferença é pequena ($\approx 10,67 \text{ kCal/mol O}_2$), e por isso a necessidade de se utilizar excesso de Ca para favorecer a cinética [36, 27]. É sabido, da experiência adquirida na produção da liga SmCo_5 via R-D, que um excesso de Ca é absolutamente necessário para se obter altos rendimentos [55, 56, 41], sendo essa afirmação igualmente válida para o caso da liga Nd-Fe-B. O excesso de Ca otimizado nos dará, portanto, o melhor rendimento. Se o excesso estiver abaixo do ótimo, nem todo o Nd_2O_3 será reduzido, e assim estará presente na liga logo após R-D. Teremos com isso uma liga enriquecida em Fe e B, desviada portanto da estequiometria prevista, com o processo apresentando baixo rendimento. Krishnan [56], trabalhando com ligas SmCo_5 , propõe que, para excesso de Ca abaixo do ótimo, a evaporação de Ca e a insuficiente molhabilidade do Sm_2O_3 pelo Ca líquido, seriam os fatores responsáveis pelo baixo rendimento da reação. Essa mesma hipótese pode ser admitida para o caso do Nd_2O_3 , pois ambos os óxidos são de natureza química semelhante. Assim, teremos um remanescente de óxido de Nd após R-D. Para o caso de excesso de Ca acima do ótimo, o rendimento tende a diminuir novamente. Nesse caso, o que pode estar acontecendo [56] é a concorrência entre a formação das fases ϕ , η e Nd e a formação de ligas de Fe, Nd e B com o Ca. Além disso, pode-se também supor que, com o maior volume de Ca líquido, o livre caminho médio para difusão do Nd torna-se maior, retardando assim a formação da liga.

Foi realizada uma série de experimentos variando-se o excesso de Ca. As condições estão descritas na tabela 9. Os resultados foram analisados, principalmente, com base na difração de raio-x de cada liga e na metalografia quantitativa das mesmas.

A fig. 26, de a até g, mostra o resultado da difração de

raio-x das ligas obtidas, juntamente com o da liga fundida, comercial, da Johnson Matthey, utilizada como padrão de comparação. Com base nestes difratogramas pode-se observar que:

i-) os picos correspondentes ao óxido de Nd, hexagonal e cúbico, estão presentes nas ligas de até 60% de excesso de Ca, desaparecendo para as ligas com 80% e 100% de excesso. A maior quantidade de Nd_2O_3 é verificada na liga com 30%. Comparando-se a razão entre as intensidades relativas do pico principal da fase ϕ e o do Nd_2O_3 , a maior razão é para a liga com 50%, o que significa que a quantidade de óxido de Nd, comparativamente à fase ϕ , é menor para essa liga;

ii-) a razão entre a intensidade relativa do pico principal da fase ϕ e da fase Fe- α mostra que as ligas com 50% e 100% apresentam maior porcentagem de ϕ do que as outras ligas. A liga com 30% é a que apresenta a menor porcentagem de ϕ , e portanto a maior porcentagem de Fe- α ;

iii-) de modo geral, o padrão de difração mais próximo daquele da liga fundida, é o da liga com 50% de excesso de Ca.

Quanto à metalografia quantitativa, a porcentagem da fase ϕ , calculada com base nas medidas de comprimento dos interceptos e na contagem de pontos, apresenta a mesma tendência encontrada na difração de raio-x. As maiores porcentagens são para as ligas com 50% e 100%, sendo estas as ligas que apresentam as menores porcentagens de Fe- α . A medida da porcentagem da fase rica em Nd ficou prejudicada: pelo fato de esta ser uma fase de dureza

muito baixa ($\approx 50\text{HV}$), ela é retirada com muita facilidade durante a preparação da amostra. Inclusive, devido a essa dificuldade, a literatura apresenta a porcentagem dessa fase, em amostras sinterizadas, juntamente com a de poros.

O rendimento do processo em função do excesso de Ca foi calculado em função da composição química, conforme descrito no item 4.2.3. A tendência do rendimento e dos efeitos sobre a microestrutura, conforme mencionado acima, são mostrados na fig. 27, com os pontos indicados junto a mesma. Pode-se observar que o melhor rendimento é em torno de 80% de excesso de Ca.

O Fe- α encontrado na microestrutura das ligas acima encontra-se preferencialmente no centro da fase ϕ , indicando que ocorre difusão do Nd reduzido e do boro para dentro das partículas de Fe. Sua forma pode ser arredondada ou irregular. As figs. 28a e b mostram uma metalografia das ligas com 50% e 80% de excesso de Ca. O tamanho médio de grão da fase ϕ é de $20,5\text{ }\mu\text{m}$ e $22\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. Observa-se a presença de Fe- α no interior dos

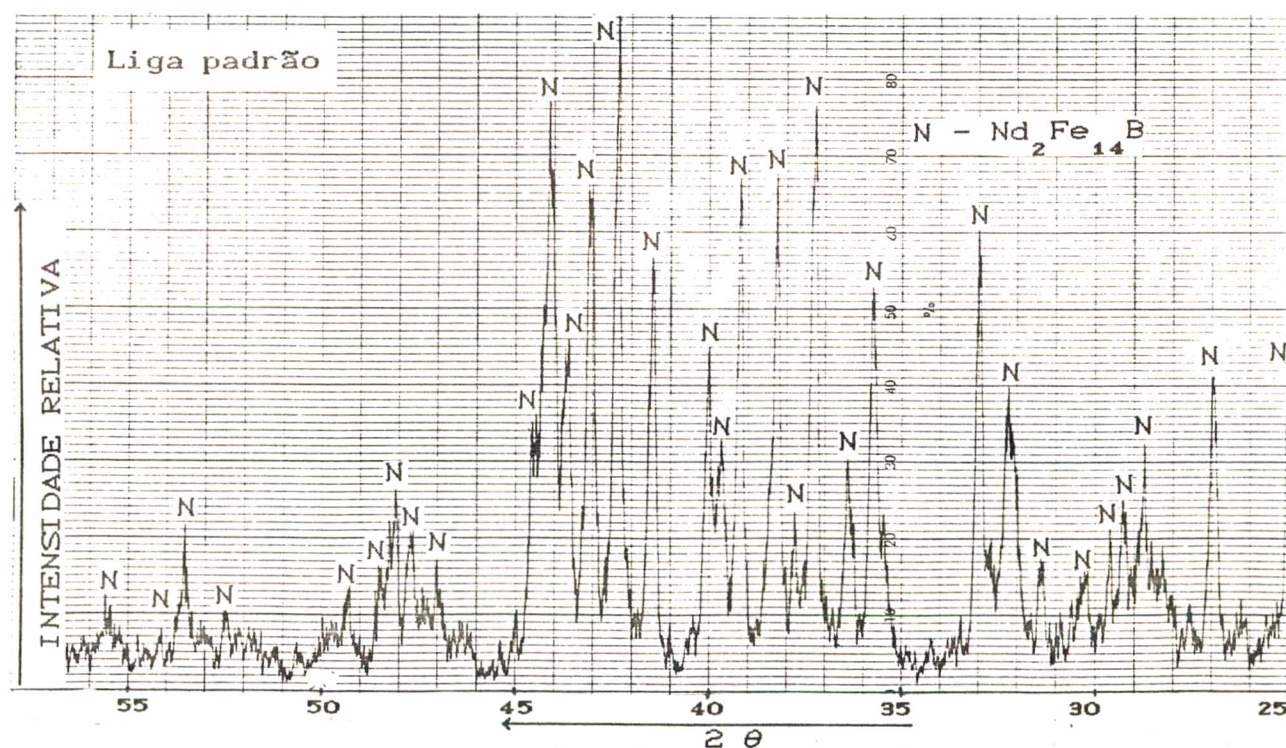


Fig. 26a - Difração de raio-x da liga padrão.

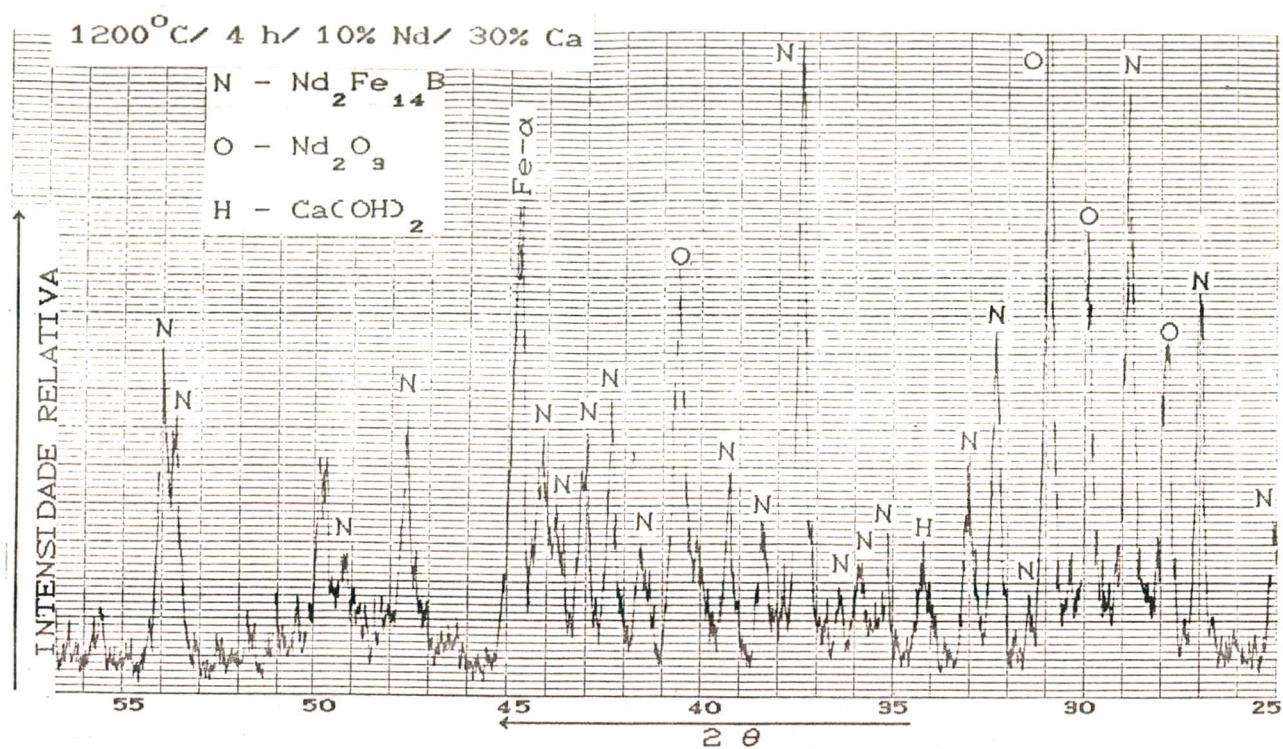


Fig. 26b - Difração de raio-x da liga com 30% de excesso de Ca.

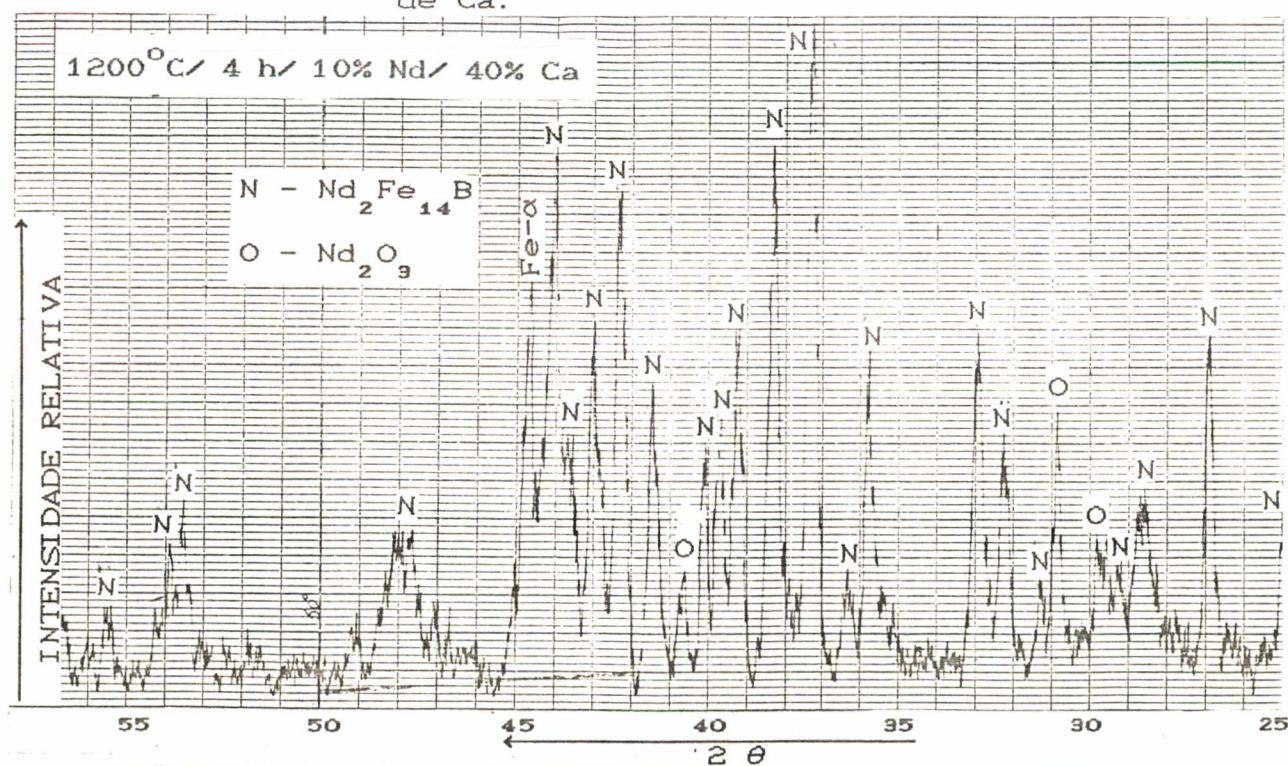


Fig. 26c - Difração de raio-x da liga com 40% de excesso de Ca.

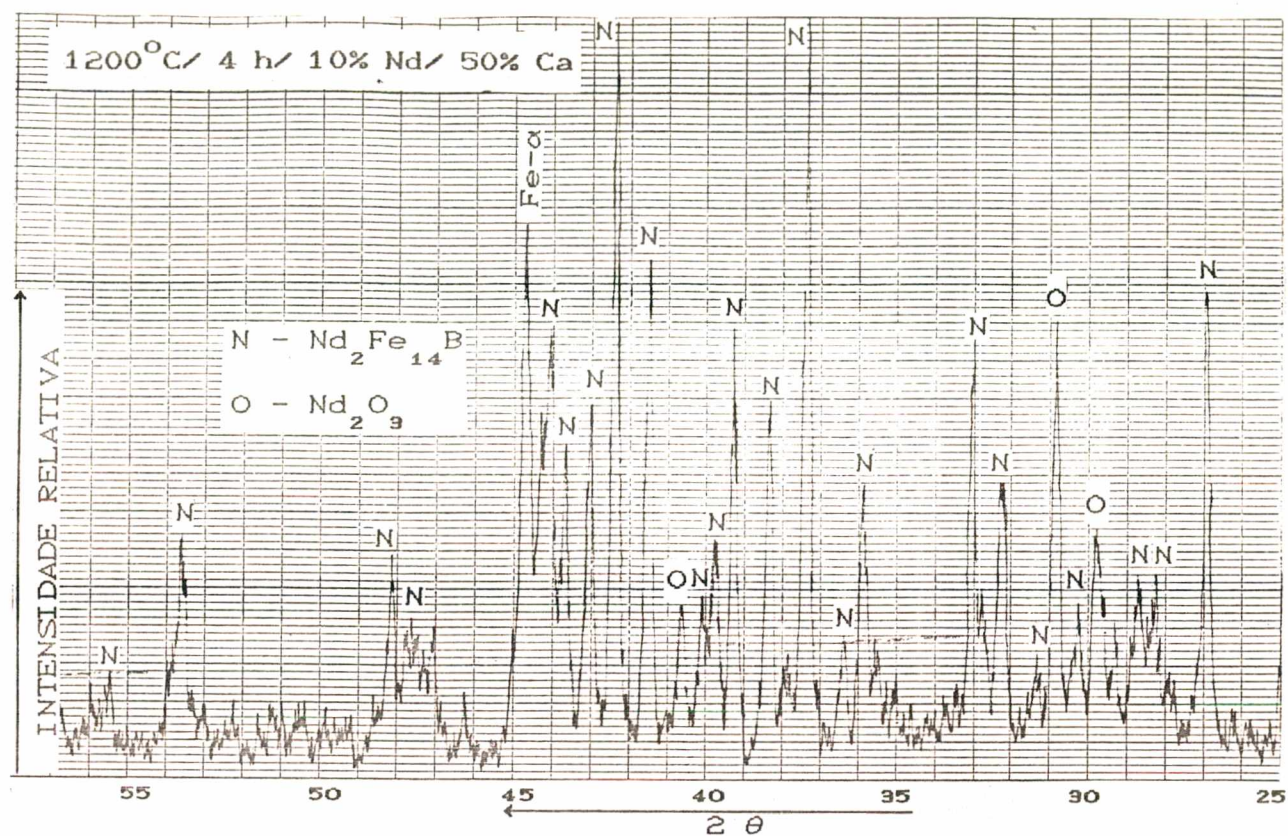


Fig. 26d - Difração de raio-x da liga com 50% de excesso de Ca.

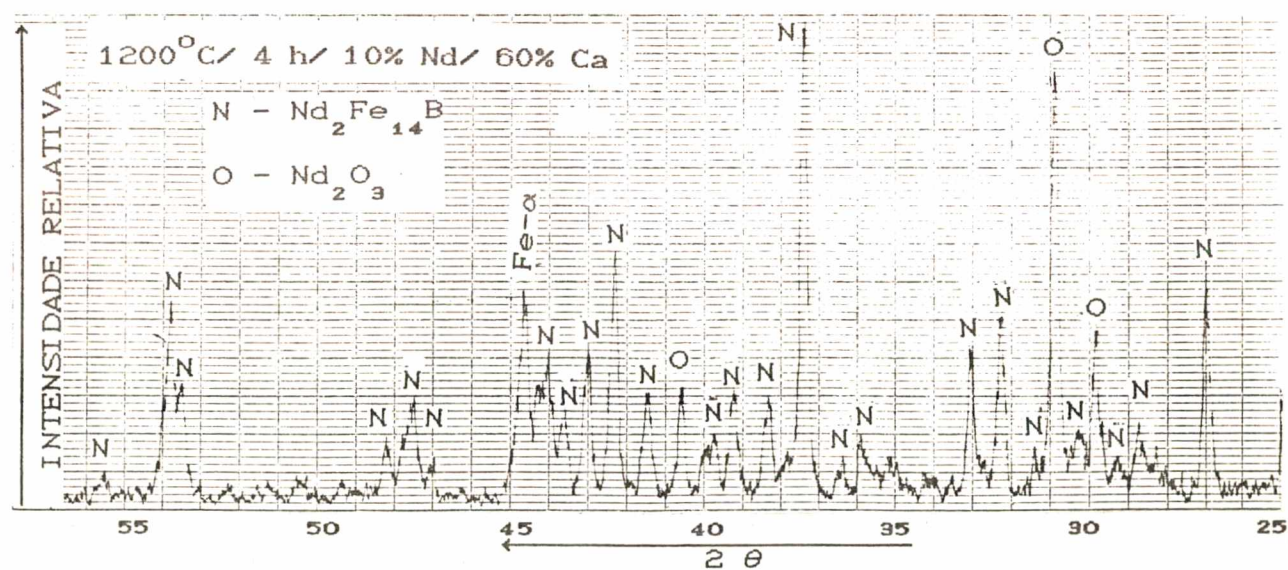


Fig. 26e - Difração de raio-x da liga com 60% de excesso de Ca.

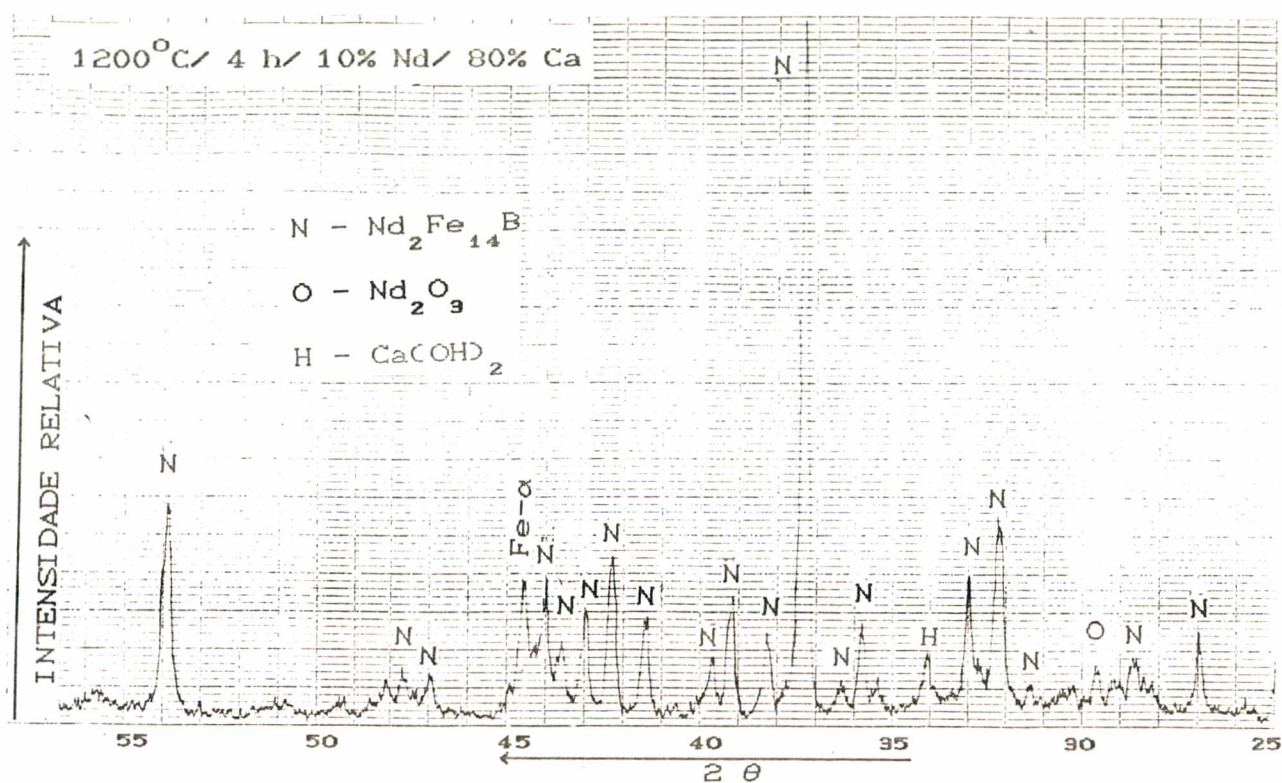


Fig. 26f - Difração de raio-x da liga com 80% de excesso de Ca.

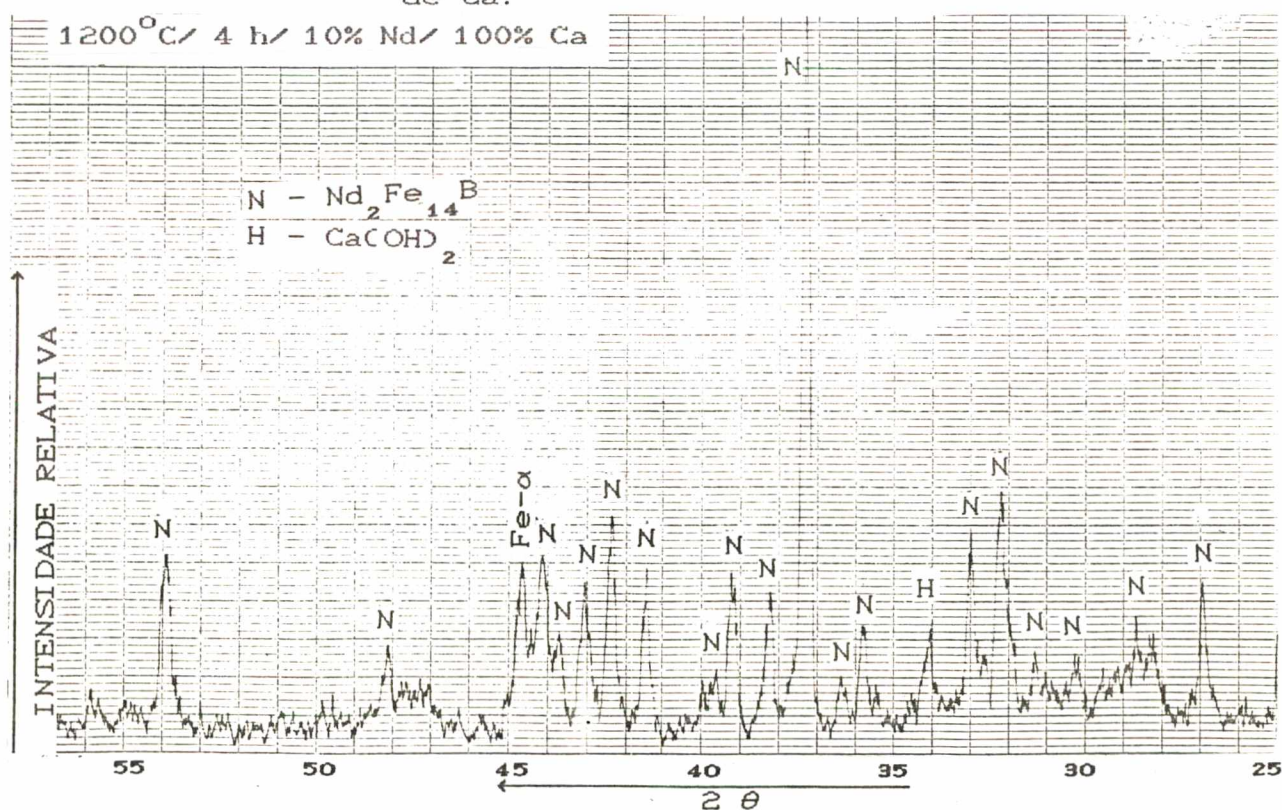


Fig. 26g - Difração de raio-x da liga com 100% de excesso de Ca.

Liga →	30	40	50	60	80	100	Padrão
Nd (% peso)	27,62	27,99	25,83	—	30,00	26,62	32,62
ρ (%)	84,67	85,80	79,18	—	91,97	81,61	100
Fe- α (%)	32,65	8,42	4,37	11,97	9,37	5,86	0

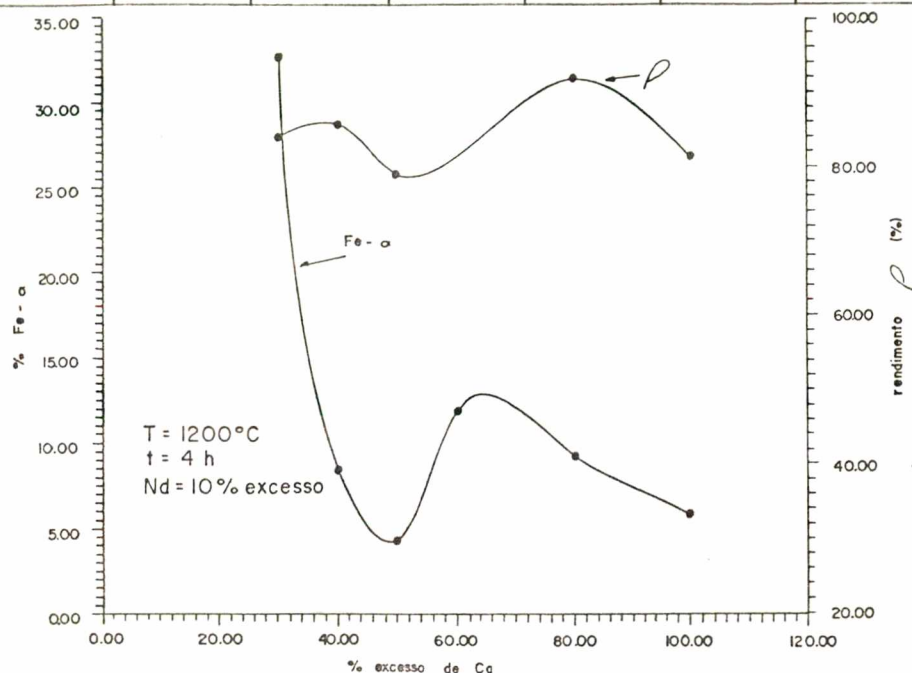
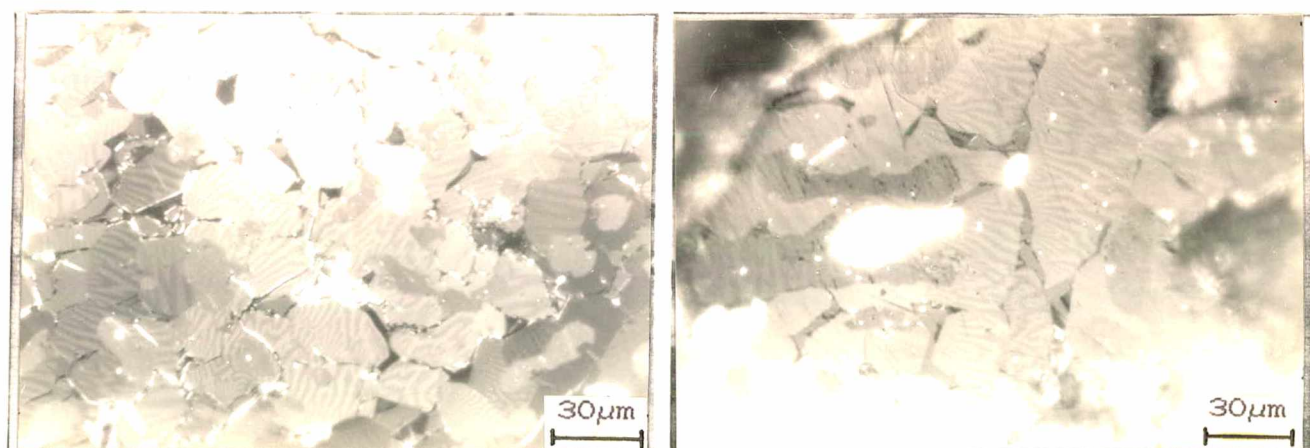


Fig. 27 - Curvas de rendimento ρ e porcentagem de Fe- α para as ligas com diferentes porcentagens de excesso de Ca, produzidas a 1200°C/ 4 horas.



a-) 50% de excesso de Ca

b-) 80% de excesso de Ca.

Fig. 28 - Metalografia com luz polarizada das ligas com 50% e 80% de excesso de Ca, logo após R-D.

grãos da fase ϕ . Todas as ligas obtidas se apresentaram na forma de uma massa esponjosa, com a liga envolvida pelos resíduos da reação, conforme mostra a fig.20. Para a liga com 100% de excesso, devido ao volume de Ca líquido no cadinho, não foi possível abrir a tampa após o R-D, sendo inclusive necessário cortar o cadinho para retirar a liga. O desgaste do cadinho de aço inox para a liga com 100% de excesso foi muito grande, sendo assim desaconselhável trabalhar-se com este excesso.

A composição química de algumas ligas obtidas nessa série de experimentos, considerando o teor de B fixo em 8% at, é mostrada na tabela 10. Todas as ligas, durante o tempo de reação a 1200°C , estavam dentro do campo de fase $L + \text{Fe-}\gamma$, fig.13a. Isso explica o surgimento do $\text{Fe-}\alpha$ primário na microestrutura das ligas obtidas. O $\text{Fe-}\gamma$ não foi totalmente consumido, durante o resfriamento da liga pela reação peritética $L + \text{Fe-}\gamma \longrightarrow \phi$,

Elemento \rightarrow	Nd	Fe	B
Liga	% atômica		
30%	11,85	80,16	8,00
40%	12,03	79,97	8,00
50%	10,93	81,08	8,00
80%	13,14	78,90	8,00
100%	11,33	80,68	8,00
Padrão	c	14,07	77,94
	A	11,29	78,98
Teórica	15,00	77,00	8,00

* Foi medido 2,95% at de oxigênio.

c = calculada ; A = analisada com WDS.

Tab .10: Composição química média, corrigida para B igual a 8% atômico, para algumas ligas obtidas via R-D com diferentes porcentagens de excesso de Ca.

porque a velocidade de resfriamento, de $129^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em média, foi alta. Com isso, não houve tempo para que a reação se completasse.

Há uma variação entre a porcentagem de Fe- α encontrada na microestrutura e a porcentagem prevista pelo diagrama de fase a 1180°C . Isso mostra que parte do Fe- γ foi consumida pela reação peritética e, ainda, que a velocidade de resfriamento não é suficiente para estabilizar, na temperatura ambiente, a microestrutura presente em 1180°C . Além disso, essa variação também pode estar associada ao fato de se ter um excesso de 10% de Nd sobre o estequiométrico, adicionado para compensar perdas de Nd durante a reação R-D, alterando termodinamicamente as transformações previstas no diagrama de fase.

Uma análise dos dados de raio-x e metalografia permite-nos concluir que a liga com 30% de excesso de Ca ainda apresentou Nd_2O_3 remanescente, por ser essa porcentagem de Ca insuficiente para reduzir todo o óxido de Nd presente na reação. Como nem todo o Nd_2O_3 foi reduzido, há sobra de Fe e, por isso, maior porcentagem de Fe- α presente na sua microestrutura. Com 50% de excesso de Ca, o óxido de Nd já é reduzido de tal forma que permite uma melhor incorporação de Nd à liga, apresentando uma porcentagem de fase ϕ comparável à da liga padrão. As ligas com 80% e 100% de excesso de Ca também apresentam uma porcentagem de fase ϕ comparável à da liga padrão. A liga com 80% não apresentou óxido de Nd na difração de raio-x, indicando, com isso, que a porcentagem mínima necessária para a redução de quase todo o óxido presente na reação é em torno dessa quantidade. A maior porcentagem de ϕ para a liga com 100% de excesso de Ca é, provavelmente, devida ao fato de que, com essa porcentagem, há a redução completa de todo o óxido de Nd adicionado à mistura,

lembrando que há 10% de excesso de Nd sobre o estequiométrico.

Conclui-se, dessa série de experimentos, que a liga com 80% de excesso de Ca foi a que apresentou o melhor rendimento, sendo a liga com 50% de excesso a que apresentou o melhor padrão de raio-x comparada à liga considerada padrão.

A fig. 29 apresenta uma comparação entre os espectros de efeito Mossbauer para o pó de uma liga comercial e para o pó da liga obtida com 50% de excesso de Ca. Basicamente, a diferença entre ambos está na presença da fase Fe- α na liga R-D. Observa-se que o sexteto magnético da fase ϕ está um pouco modificado devido à presença de Fe- α . Os seis sítios cristalográficos não equivalentes do Fe- 16k₁, 16k₂, 8j₁, 8j₂, 4e e 4c estão sobrepostos aos da fase ϕ . Essa comparação mostra que o pó está com uma composição de fases adequada, comparável à do pó dos ímãs comerciais, mas com uma pequena porcentagem de Fe- α .

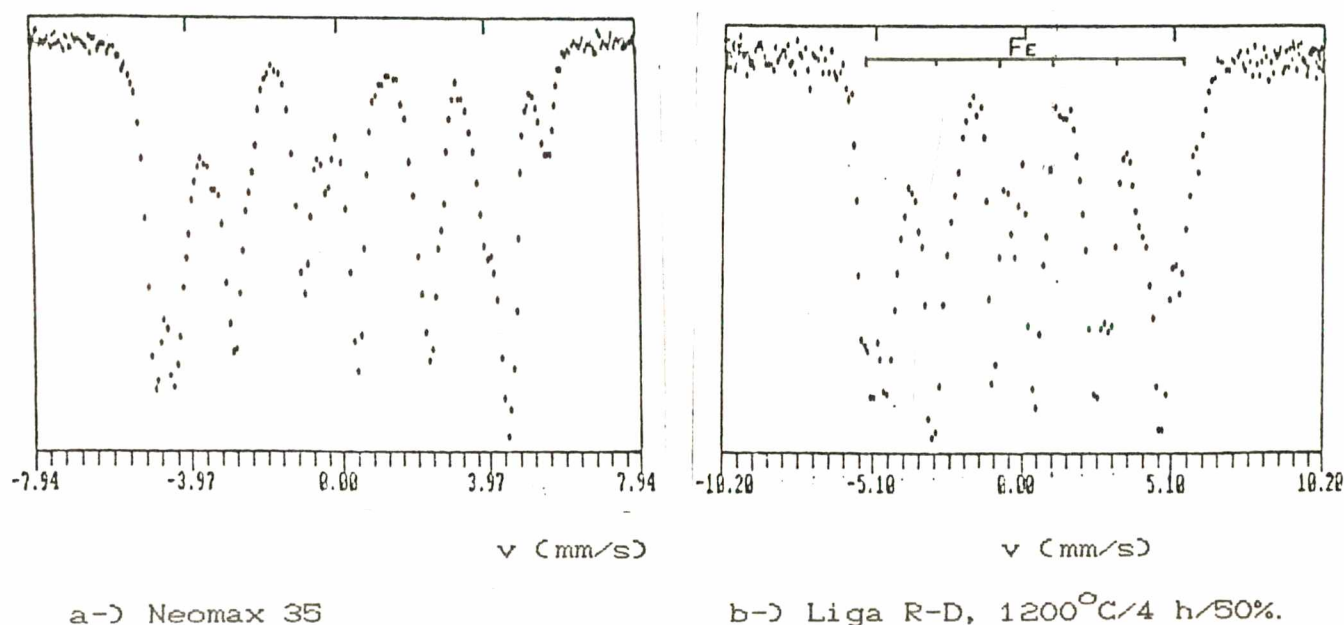


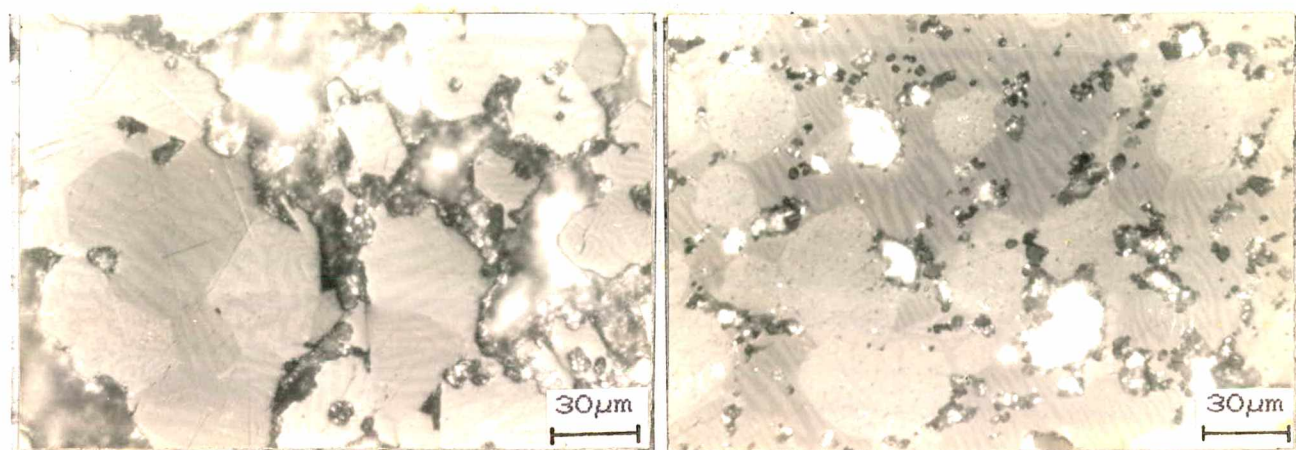
Fig. 29 - Espectroscopia Mossbauer de pós do ímã comercial Neomax 35 e da liga obtida com 50% de excesso de Ca.

5.1.2 - Influência da temperatura de reação

A temperatura em que ocorre a reação R-D é um fator muito importante, juntamente com o tempo, pois a reação de formação da liga ocorre por difusão entre os pós misturados. Conforme mostrado na tabela 9, foram realizados experimentos nas temperaturas de 1200°C , 1100°C e 1050°C . A liga escolhida foi a de 50% de excesso de Ca, trabalhando-se nas condições conforme a tabela citada acima. A escolha dessa liga teve por objetivo procurar obter a liga ternária com o mínimo, mas adequado, excesso de Ca, prevendo-se economia nos gastos com matéria prima. A base para sua escolha foi, principalmente, o resultado da difração de raio-x, por ser mais próximo daquele da liga padrão, além de ter apresentado uma relação de fases comparável à da liga padrão.

A análise da microestrutura, via microscopia ótica, mostrou que, para a liga produzida a 1050°C , há uma maior quantidade de Fe- α , num total de 24,15% de Fe- α . Isto significa que a temperatura utilizada, com o tempo de 4 horas, não foi suficiente para permitir a completa interdifusão dos elementos para formarem a liga. As fig. 30a e b mostram a microestrutura dessa liga em duas regiões diferentes. O tamanho médio dos grãos de Fe- α é de $29,50\ \mu\text{m}$ e o da fase ϕ é de $38,00\ \mu\text{m}$. A distribuição das fases no pó da liga é muito heterogênea, encontrando-se regiões com 100% de fase ϕ e outras com apenas 58,67%. Da mesma forma, o tamanho de grão de ϕ varia de aproximadamente $28,60\ \mu\text{m}$ em algumas regiões para $38,10\ \mu\text{m}$ em outras. De forma geral, o pó apresentou-se muito heterogêneo, representando uma reação incompleta para os parâmetros utilizados.

A. Ahmad [28], trabalhando com ligas fundidas de



a-) Região 1

b-) Região 2

Fig. 30 - Metalografia da liga produzida a $1050^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$.

composição 12,28% Nd, 81,8% Fe, 5,85% B, em porcentagem atômica, encontrou 15% de Fe- α no interior dos grãos de ϕ . Com um tratamento a 1050°C por 12 dias, em atmosfera de argônio, o Fe- α foi completamente eliminado. Percebe-se que a reação peritética, transformando Fe- α em ϕ , é termodinamicamente lenta à temperatura de 1050°C . Por isso, no caso da liga R-D produzida a essa temperatura, por 4 horas, ainda resta 24,15% de Fe- α . Por se tratar de uma reação que envolve difusão no estado sólido, o tempo de 4 horas não permitiu uma boa homogeneização da liga, resultando com isso uma porcentagem maior de Fe- α na liga, em relação àquela encontrada por A. Ahmad.

A liga produzida a 1100°C resultou num pó mais homogêneo, com média de 23,99% de Fe- α . A fig. 31 mostra a microestrutura do pó para uma determinada região. Para facilitar a observação do Fe- α , foi realizado um ataque preferencial dessa fase. Em uma outra região, fig. 32, há a ocorrência de um eutético estável contendo $\phi + \text{Fe}_2\text{B}$ e um outro meta-estável,

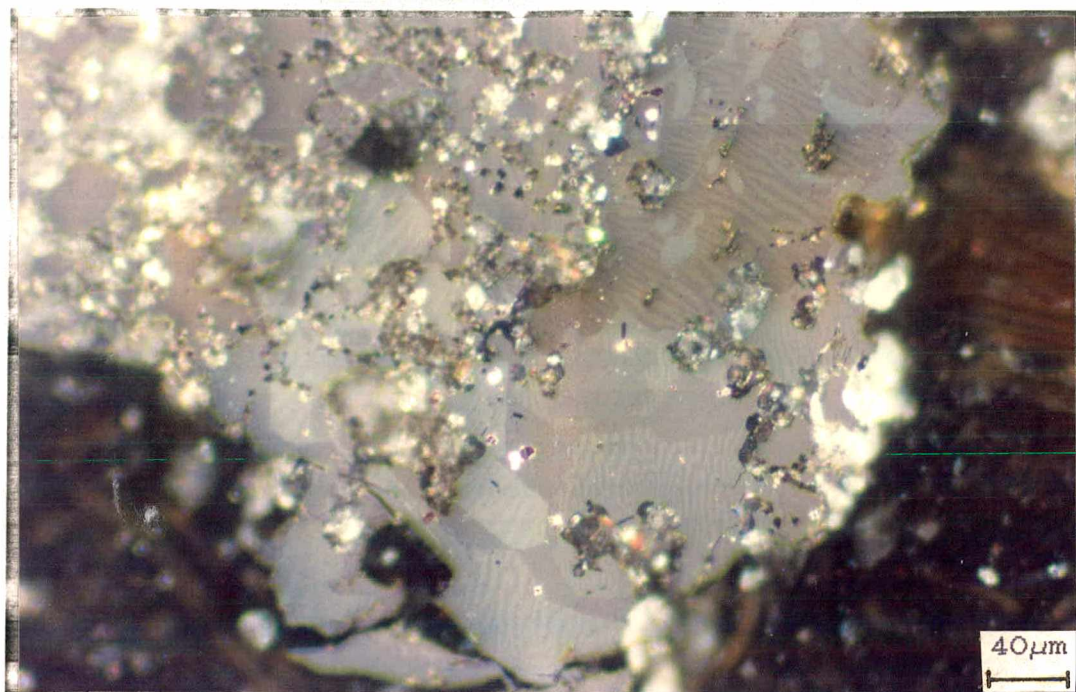


Fig. 31 - Metalografia da liga produzida a $1100^{\circ}\text{C}/4\text{ h.}$

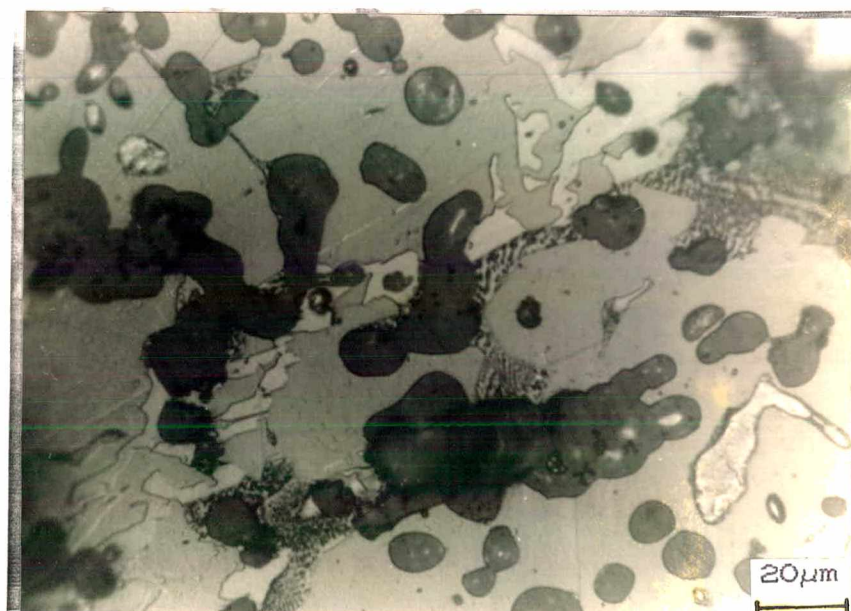


Fig.32 - Coexistência de um eutético estável e de um metaestável, do tipo $\phi + \text{Fe}_2\text{B}$ e $\text{Fe} + \eta$, respectivamente. Liga produzida a $1100^{\circ}\text{C}/4\text{ h.}$

lamelar, contendo provavelmente $\text{Fe} + \eta$. É mencionada na literatura

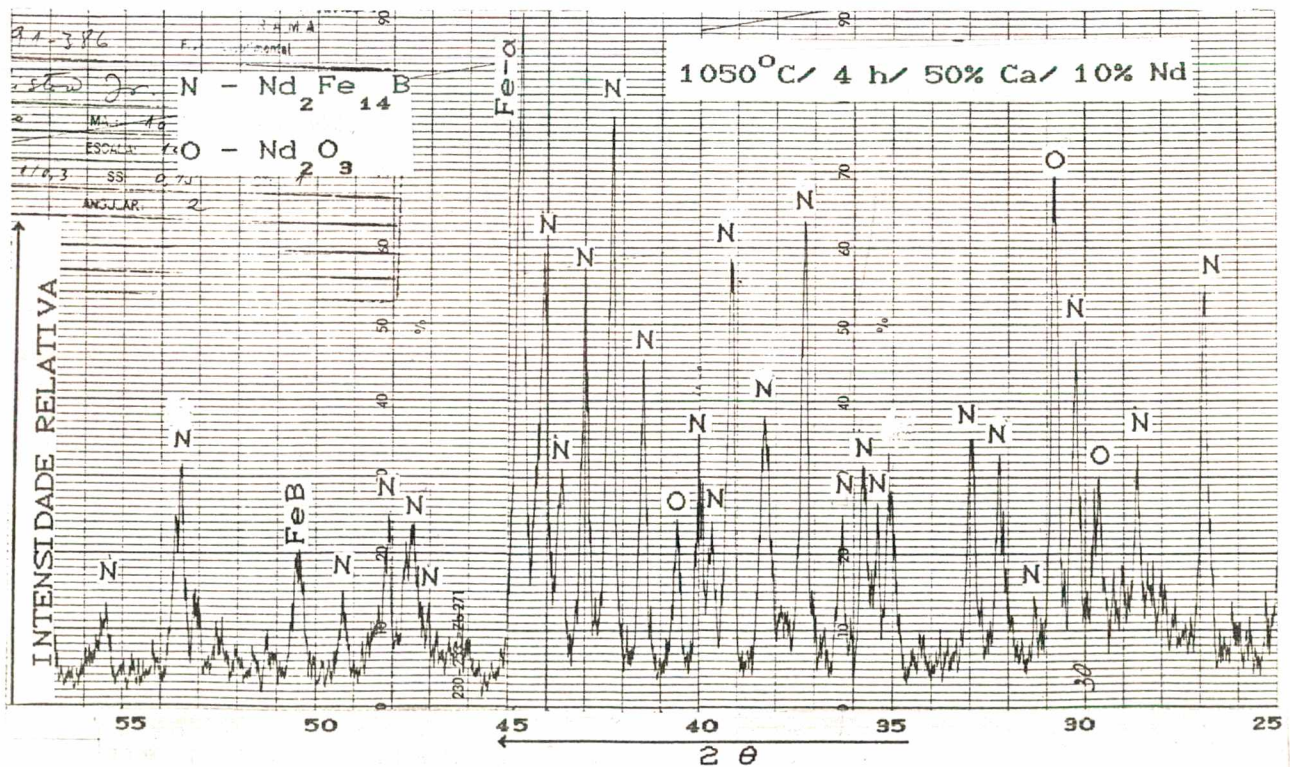
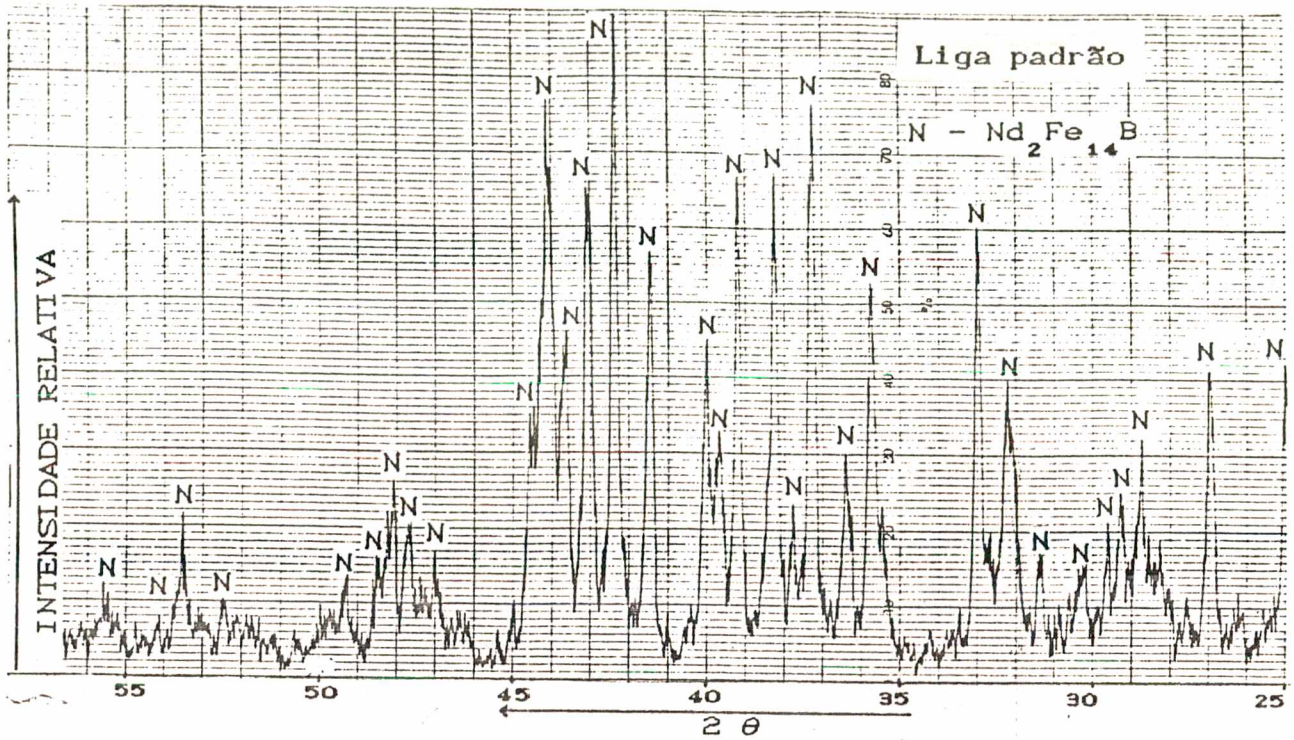
[57] a possibilidade de ocorrência desses dois eutéticos, embora de natureza termodinâmica diferente, em uma mesma amostra. A causa provável está associada à presença de impurezas na liga, como, por exemplo, de oxigênio. Nesse caso, a região em que tal eutético se forma é mais pobre em Nd, o que é de se esperar, devido à presença de uma grande quantidade de óxidos naquela região.

A liga produzida a 1200°C resultou num pó mais homogêneo, somente com a presença de Fe- α , como já comentado no item 5.1.1. Sua microestrutura é mostrada na fig. 28a. A porcentagem de Fe- α é de 4,37%

A difração de raio-x para essas ligas produzidas em diferentes temperaturas, juntamente com a do padrão, pode ser vista nas figs. 33a, b, c e d. Observa-se que os picos, correspondentes ao óxido de Nd hexagonal, estão presentes nas três ligas. O pico correspondente ao Fe- α é mais intenso para a liga produzida a 1050°C , o que está de acordo com a sua microestrutura. A fig. 34 apresenta a curva de rendimento e de porcentagem de Fe- α encontrada para essas ligas.

Com esses experimentos, pode-se observar que temperaturas de reação mais elevadas fornecem uma liga de microestrutura mais homogênea, com um tamanho de grão da fase ϕ menor. Termodinamicamente é mais conveniente trabalhar-se com temperaturas mais elevadas, para o caso de se manter um tempo de reação fixo. No entanto, pode-se optar por trabalhar com temperaturas menores, mas dando mais tempo para que a reação ocorra. Dessa forma, do ponto de vista de aplicação industrial, o processo torna-se mais vantajoso, pois tem-se uma economia do elemento de aquecimento do forno e da própria retorta onde se

processa a reação.



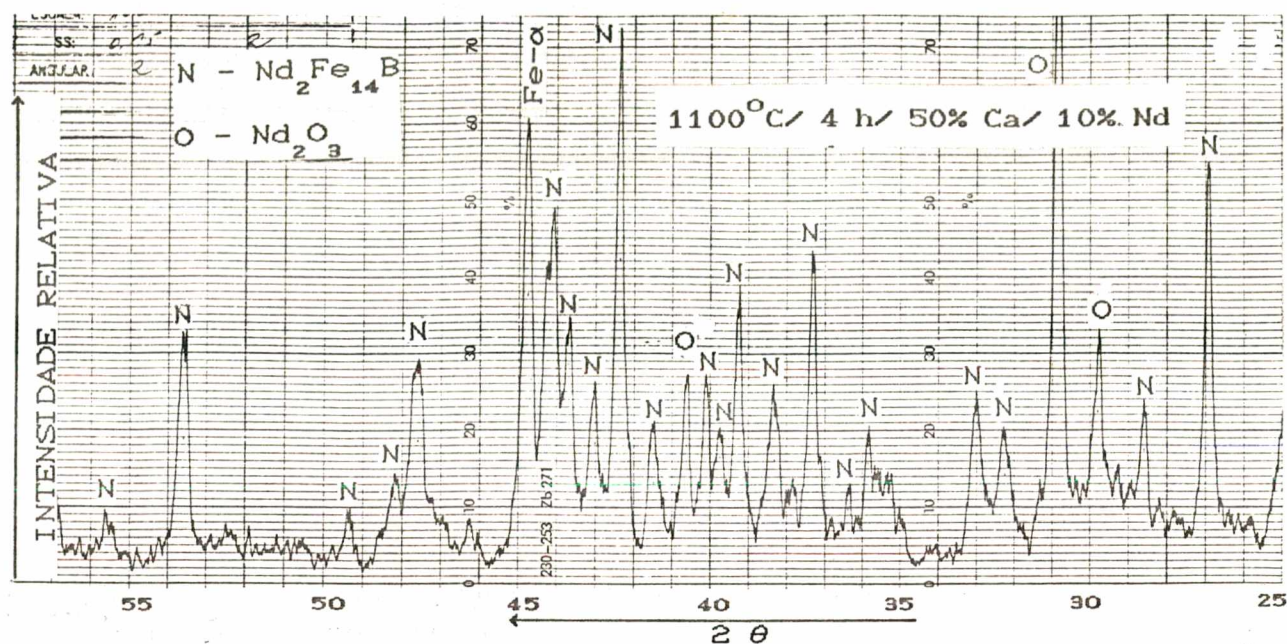


Fig. 33c - Difração de raio-x da liga produzida a 1100°C por 4 h com 50% de excesso de Ca.

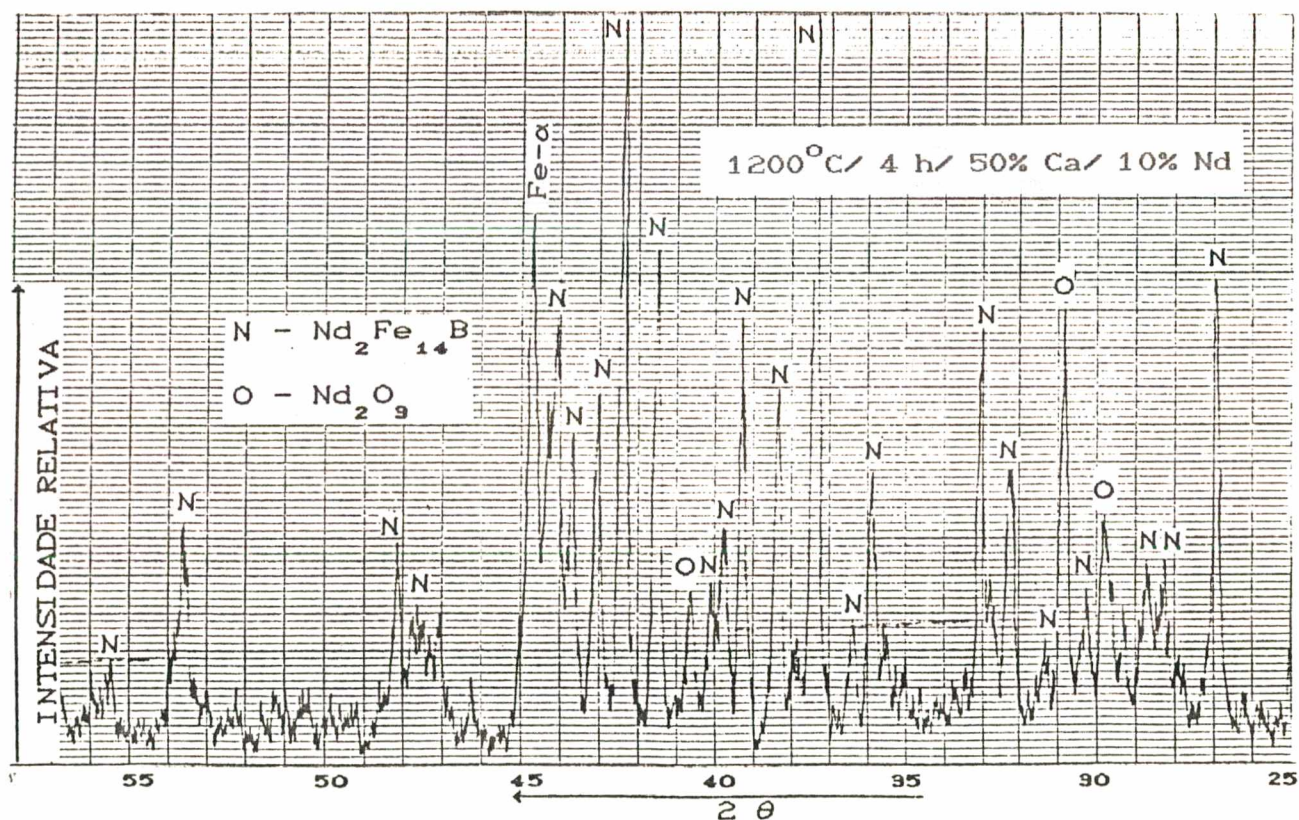


Fig. 33d - Difração de raio-x da liga produzida a 1200°C por 4 h com 50% de excesso de Ca.

T (°C)	Nd (%)	ρ (%)	Fe- α (%)
1050	29,46	90,32	24,15
1100	—	—	23,99
1200	25,83	77,17	4,37

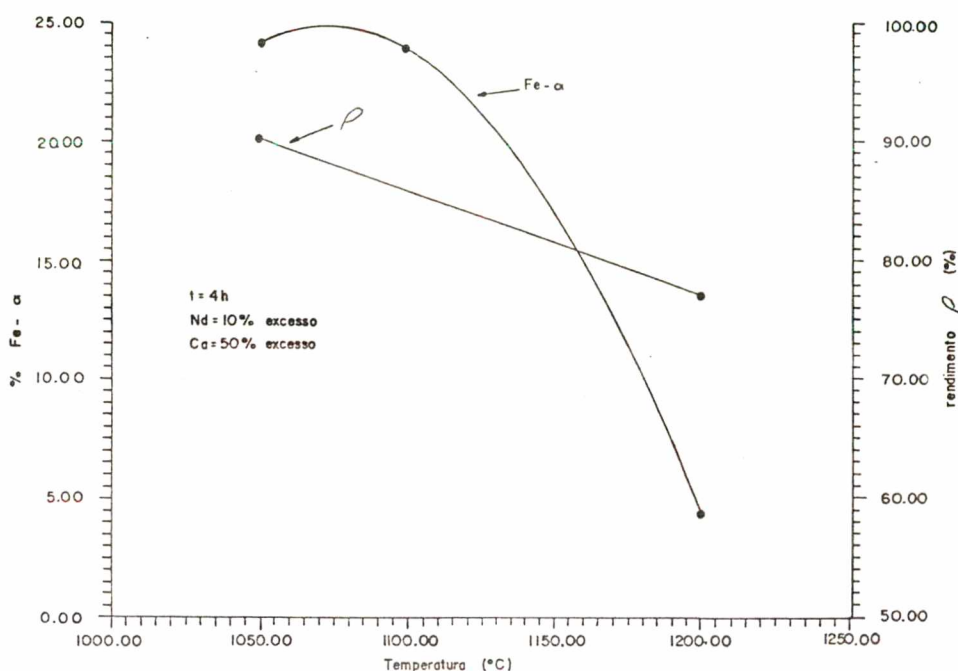


Fig. 34 - Curvas de rendimento ρ e de porcentagem de Fe- α para as ligas produzidas com 50% de excesso de Ca em diferentes temperaturas.

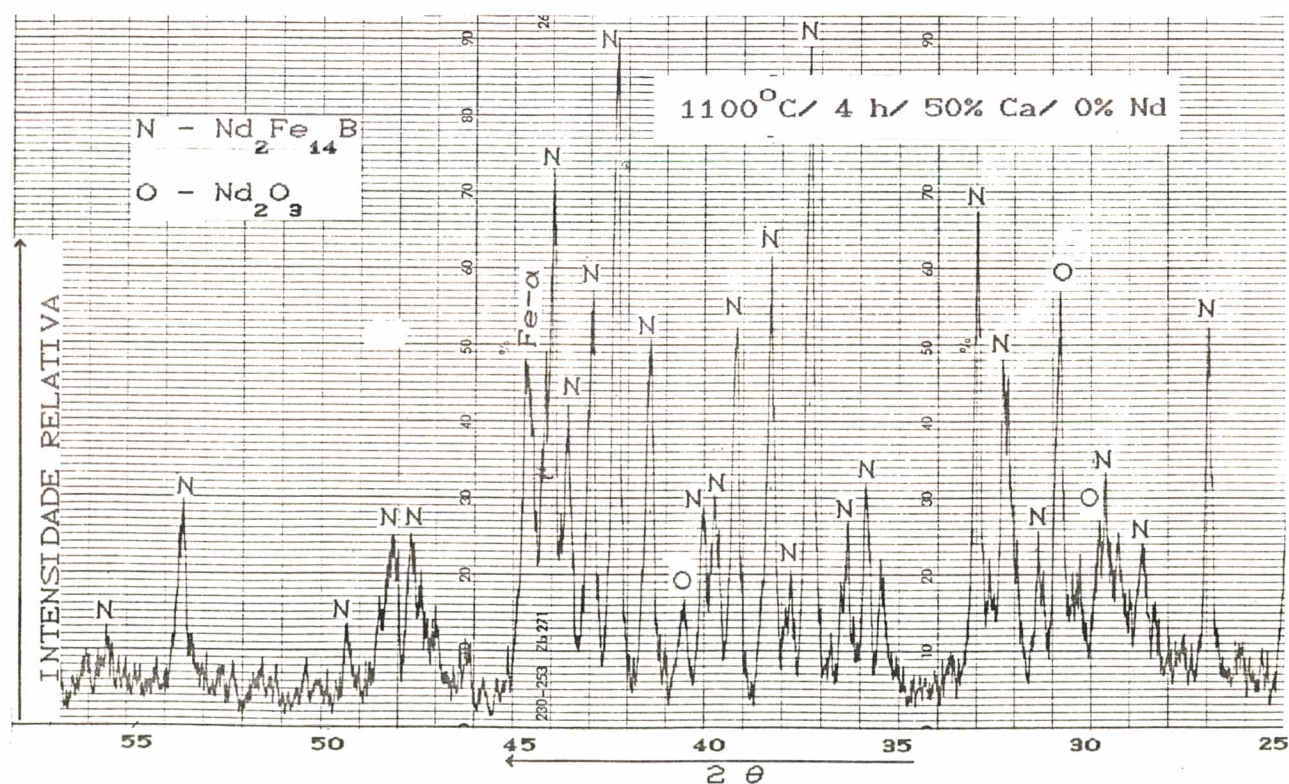
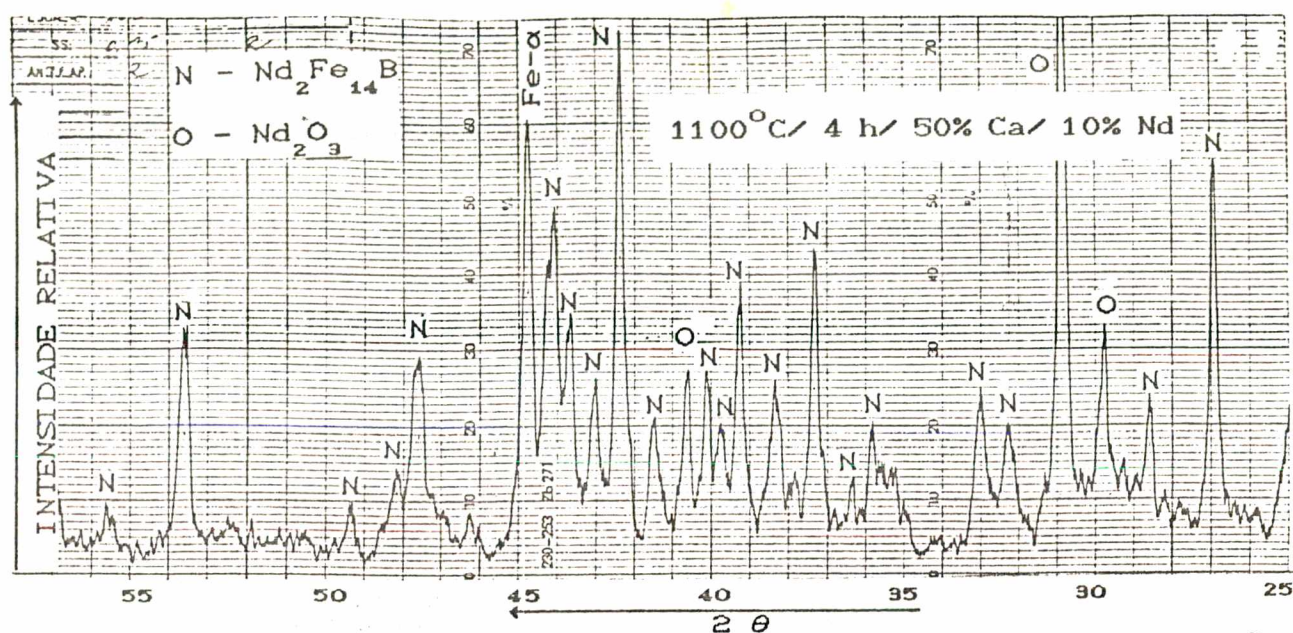
Observando-se os difratogramas das ligas produzidas até o momento, há em todos eles a presença de óxido de Nd, ou cúbico ou hexagonal, com exceção das ligas com 80% e 100% de excesso de Ca, produzidas a 1200°C. Isso significa que, para o caso em que há adição de excesso de Nd, como o que está sendo adicionado para as ligas produzidas até o momento, há necessidade de um excesso de cálcio além dos 50%, até aqui utilizado.

5.1.3 - Influência do excesso de Nd

Com o objetivo de se verificar a influência do excesso de Nd na reação R-D, sobre a liga, foram realizados dois experimentos conforme mostra a tabela 9 (pg. 66). Mantendo-se o excesso de Ca em 50% e as condições de temperatura e tempo de 1100°C por 4 horas, observou-se a influência de um excesso de 10% e de 0% de Nd sobre o estequiométrico, na microestrutura da liga. Os resultados obtidos, até o momento, são para ligas com 10% de excesso de Nd sobre o estequiométrico.

A fig. 35a e b mostra os difratogramas para essas ligas. O padrão de difração de raio-x entre as duas ligas é diferente. Provavelmente, esta diferença está relacionada com a presença da fase rica em Nd que, para a liga sem excesso de Nd, está em porcentagem menor do que para a liga com 10% de excesso. Sem excesso de Nd, o padrão de difração se aproxima mais ao da liga padrão. A liga com 10% de excesso de Nd apresenta um pico de óxido de Nd de intensidade maior do que para a liga com 0%. Embora o pico correspondente ao Fe- α seja maior para a liga com 10% de excesso, essa tendência não é observada tão acentuadamente na metalografia quantitativa. Novamente, aqui se observa que há uma relação entre o surgimento do óxido de Nd e o Fe- α . Se não houver uma redução completa do óxido, não haverá Nd suficiente difundindo para dentro do Fe presente na reação, o que resultará numa porcentagem de Fe- α maior na microestrutura. Isso significa que, se a reação ocorrer por um tempo maior, poderá ocorrer a completa eliminação do Fe- α na liga.

A metalografia confirma o observado na difração de raio-x. A porcentagem de Fe- α é ligeiramente maior para a liga



com 10% de excesso de Nd, sendo de 23,99%, enquanto que para a liga com 0% é de 22,21%. A primeira corresponde à mesma liga estudada no item anterior para a temperatura de 1100°C . A liga com excesso de Nd apresentou-se bastante heterogênea, com regiões empobrecidas de Nd, fig. 32. A fig. 36 mostra a microestrutura da liga com 0% de excesso de Nd. É uma liga bem mais homogênea que a anterior. A tabela 11 apresenta esses resultados, sendo que o rendimento para a liga com 10% de excesso de Nd é uma previsão em função da curva de rendimento da série de experimentos do item anterior, conforme a fig. 34.

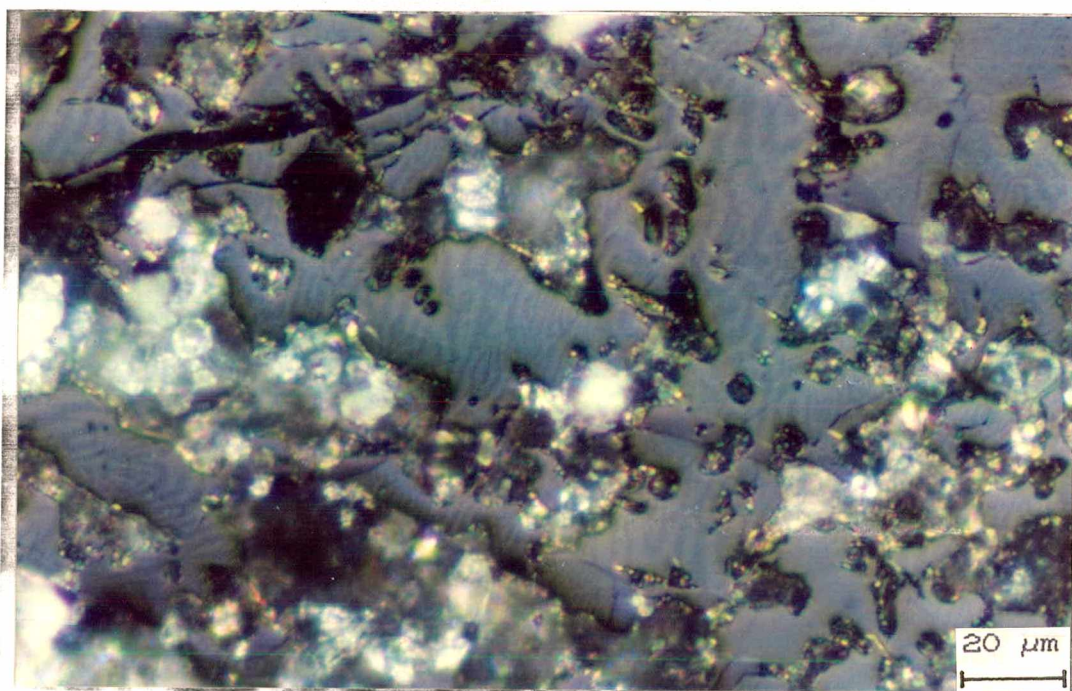


Fig. 36 - Metalografia da liga produzida a 1100°C por 4h com 50% de excesso de Ca, sem excesso de Nd.

Conclui-se que não é extremamente necessário o uso de excesso de Nd, para essas condições em que foram realizados os experimentos. Os resultados em termos de rendimento e de Fe- α

presente na microestrutura, indicam como sendo melhor a liga sem excesso de Nd. Isso significa que basta ter a composição da liga na preparação da mistura dos pós e o excesso de Ca adequado para que a reação ocorra. Composição fora da estequiométrica prejudica o rendimento da reação, confirmando o que diz S. X. Zhou [36].

	% excesso Nd	
	0	10
N (%)	30,46	—
ρ (%)	93,83	85,00*
F- α (%)	22,21	23,99

* Rendimento previsto

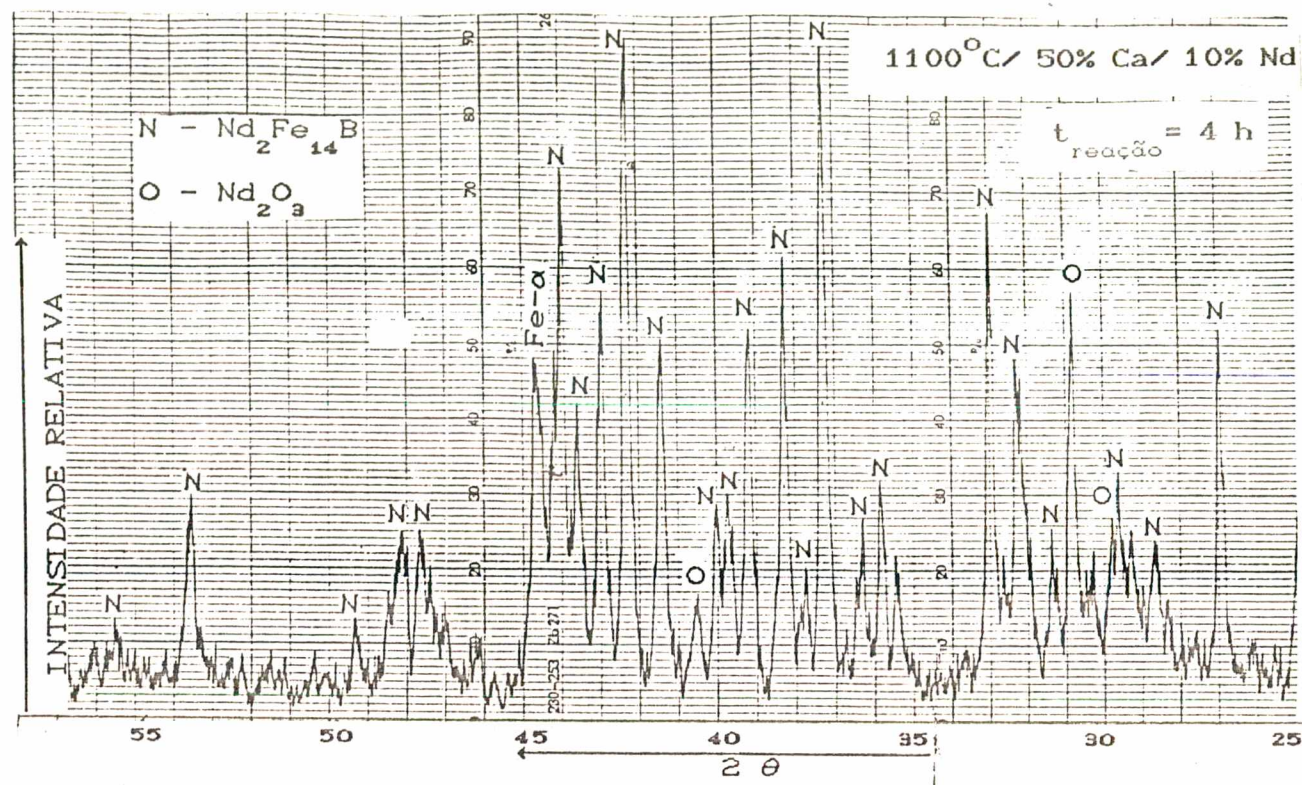
Tab. 11 - Resultados do rendimento ρ e da porcentagem de Fe- α para as ligas produzidas com 50% de excesso de Ca a 1100°C, com diferentes porcentagens de excesso de Nd.

5.1.4 - Influência do tempo de permanência à temperatura de reação

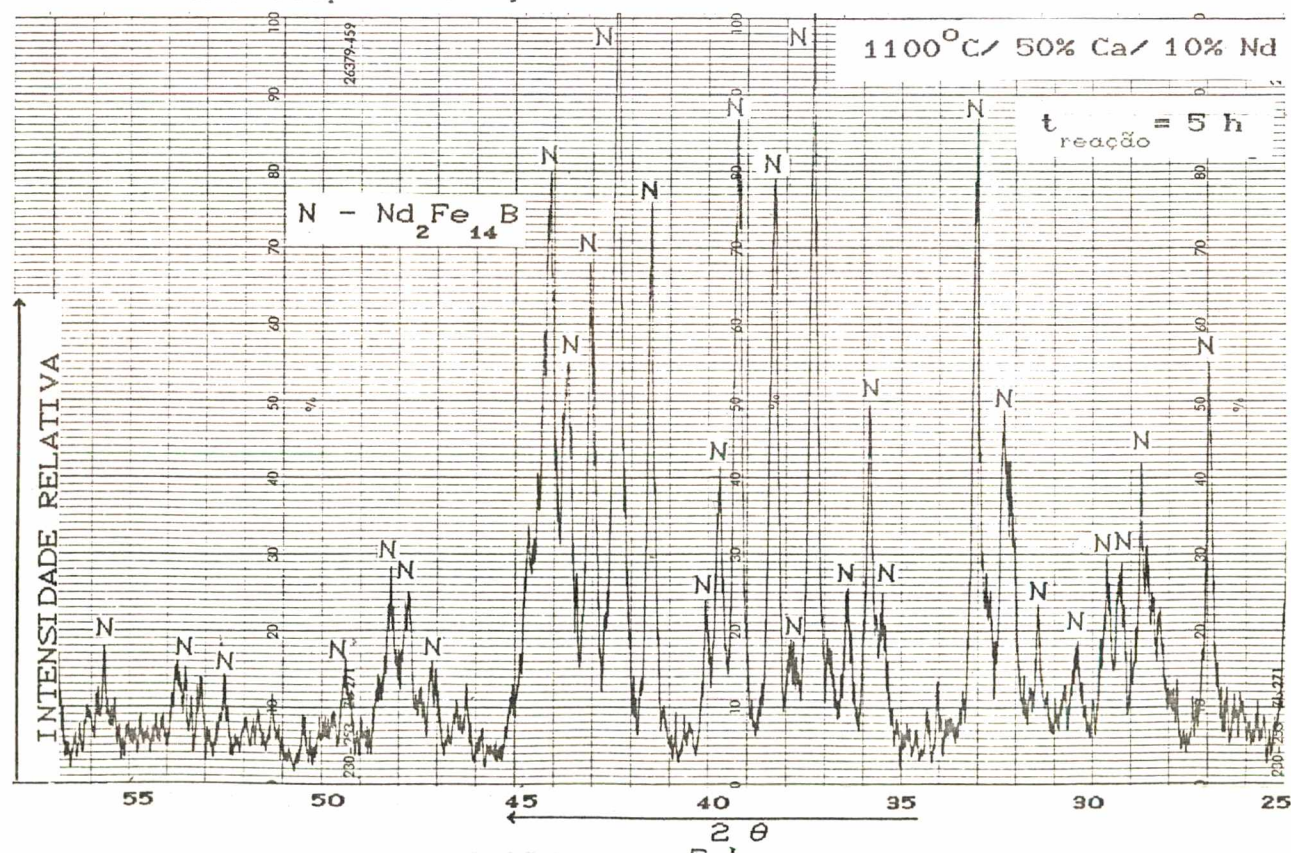
Como já comentado no item anterior, mesmo para o caso de se ter uma reação sem excesso de Nd_2O_3 , o tempo de 4 horas não é suficiente para que ocorra a completa redução do mesmo, embora nesse caso a quantidade de óxido remanescente seja menor. Sendo assim, a variável tempo foi verificada, mantendo-se como parâmetros fixos a temperatura em 1100°C e a porcentagem de excesso de Ca em 50% e sem excesso de Nd. Foram realizados experimentos com 4 horas e com 5 horas a 1100°C.

A difração de raio-x das ligas obtidas é mostrada nas

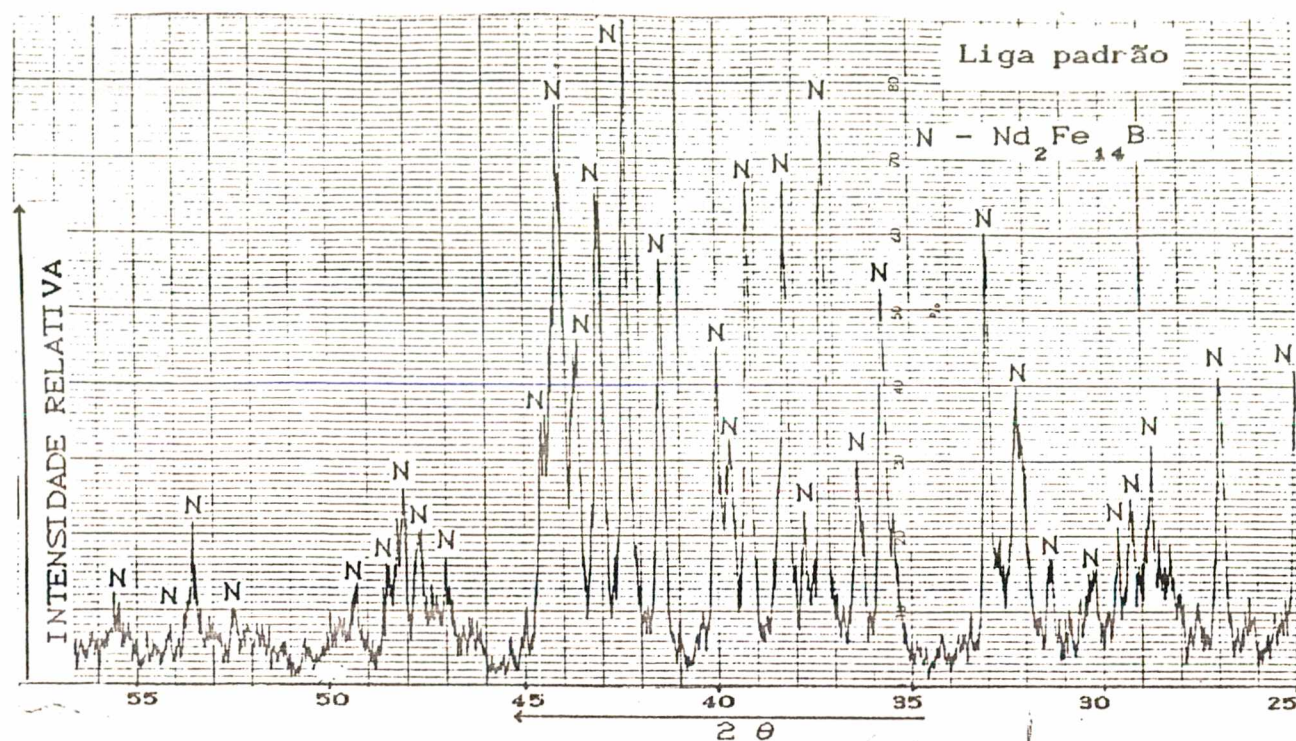
figs. 37a e b, juntamente com a da liga padrão. Para tempo de



a-) Tempo de reação de 4 h



b-) Tempo de reação de 5 h



c-) Liga padrão

Fig. 37 - Difração de raio-x das ligas produzidas a 1100°C com 50% de excesso de Ca e sem excesso de Nd com tempos de reação diferentes, comparados ao da liga padrão.

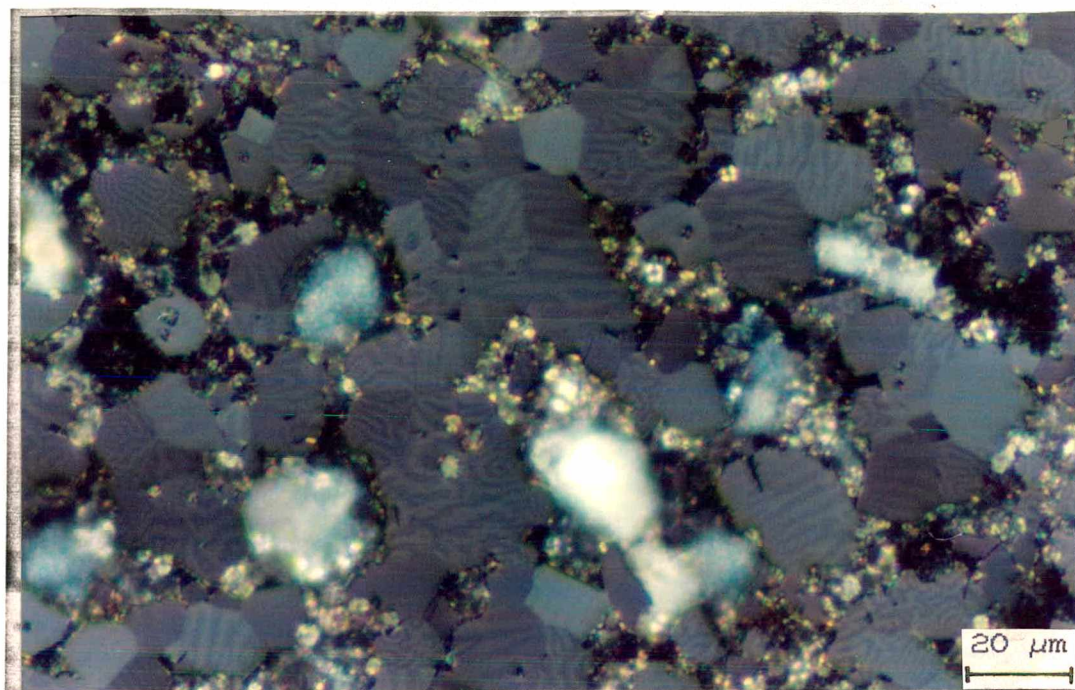
reação de 4 horas, há a presença de óxido de Nd hexagonal, com um pico de Fe- α ainda um pouco intenso, significando que há presença desse microconstituente no pó da liga. Como observado no item anterior, há 22,21% dessa fase na microestrutura. Para a liga com 5 horas de produção, os picos correspondentes ao Nd_2O_3 desaparecem completamente, indicando que a reação se completa com esse tempo. Também o pico correspondente ao Fe- α diminui bastante de intensidade, indicando que houve homogeneização da liga, com a completa interdifusão dos elementos. A porcentagem de Fe- α para a liga com 5 horas de produção é de 3,03%.

A fig. 38a e b apresenta a microestrutura da liga produzida com 5 horas. Observa-se a presença de Fe- α primário, com um tamanho máximo de 30 μm , no interior dos grãos de ϕ . Com uma sinterização a 1080°C durante 1 hora, o Fe- α foi eliminado em grande parte da microestrutura, conforme pode ser visto nas figs. 39a e b.

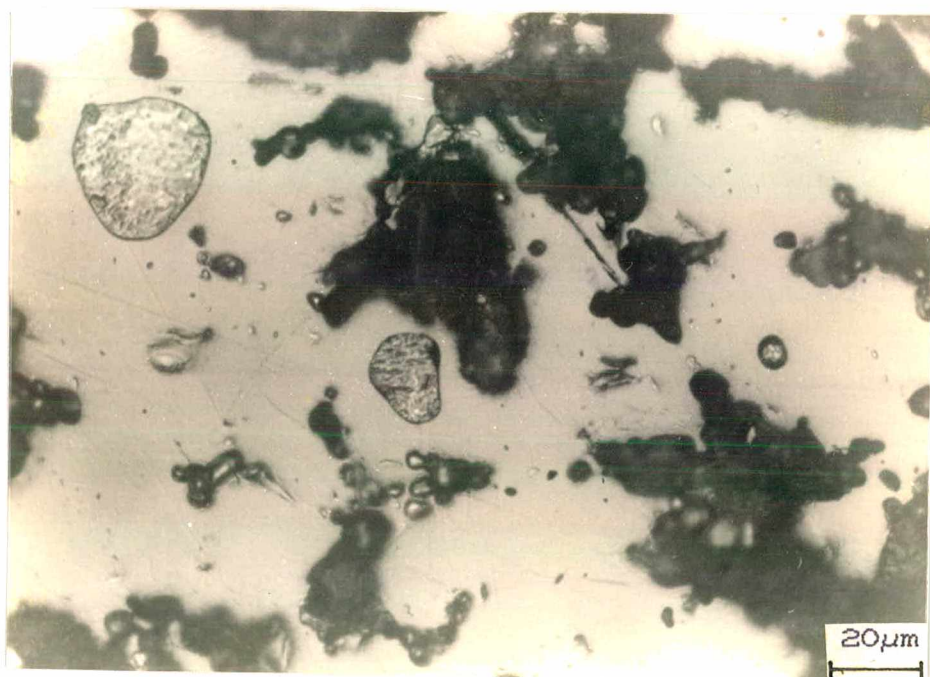
Isso mostra que durante a própria sinterização, o Fe- α transforma-se em ϕ , conforme a reação peritética, indicando que se trata de uma fase meta-estável à temperatura ambiente. Por esse efeito, pode-se dizer que o pó estava com uma composição química adequada, favorecendo termodinamicamente a reação peritética.

A análise da composição química, via EDS, mostra que a liga produzida com reação de 5 horas tem um rendimento de 96,23% em relação ao padrão, desconsiderando a presença de oxigênio. Na análise com WDS, onde também foi medido o teor de oxigênio, o rendimento da liga, em relação ao padrão, é de 97,23%. Com 4 horas de produção, o rendimento foi menor. A fig. 40 apresenta esses resultados.

D. Lemarchand e colaboradores [29], trabalhando com ligas fundidas, de composição 78,3 Fe, 14,2 Nd e 7,5 B, em porcentagem atômica, próxima da composição da liga obtida com 5 horas, encontrou uma grande quantidade de dendritas de Fe- α na microestrutura bruta de fusão da liga. Ele afirma que, para obter-se um fundido sem grãos primários de Fe- α , o teor de Nd deve exceder 16% at quando o B for mantido em 8% at. Outra alternativa apontada por ele, para o caso de fusão, é fazer um resfriamento rápido da liga.

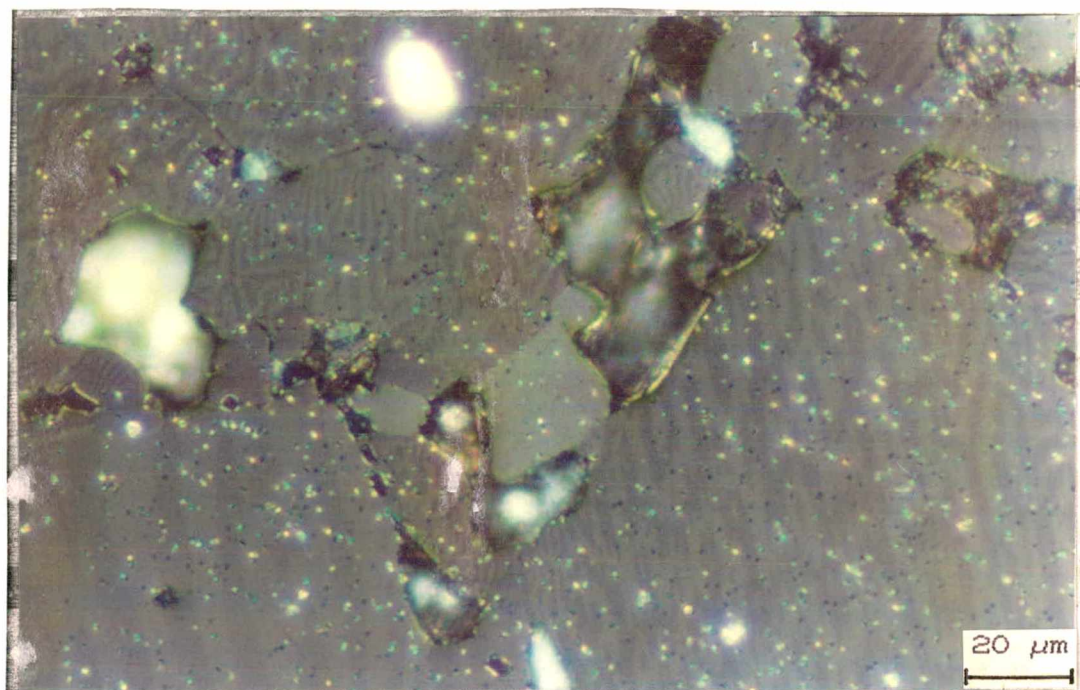


a-) Liga produzida com 5 h. Efeito Kerr.

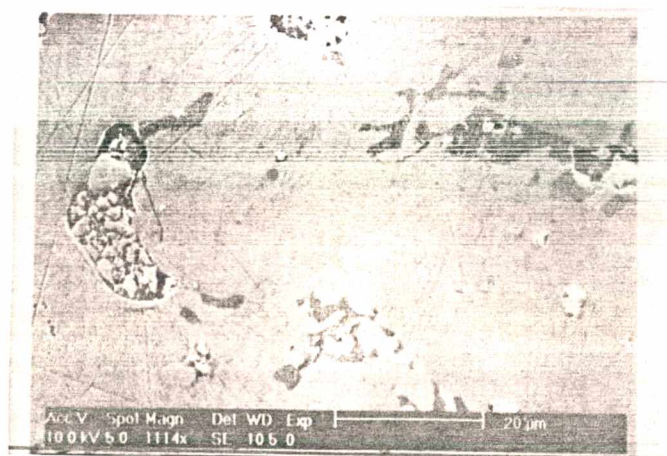


b-) Liga produzida com 5 h. Fe- α no centro de grãos de ϕ

Fig. 38 - Metalografia do pó da liga produzida a 1100°C por 5 h com 50% de excesso de Ca, sem excesso de Nd.



a-) Microestrutura da amostra sinterizada. Efeito Kerr.



b-) Imagem de elétrons secundários da amostra sinterizada. Fe- α com tamanho menor do que o mostrado na fig. 38b.

Fig. 39 - Microestrutura da amostra sinterizada a 1080°C por 1 h a partir do pó da liga obtida a 1100°C por 5 h com 50% de excesso de Ca, sem excesso de Nd.

	Tempo de reação		Padrão
	4 h	5 h	
Nd (% p)	30,46	31,39	32,62
ρ (%)	93,83	96,23	100
Fe- α (%)	22,21	3,03	0

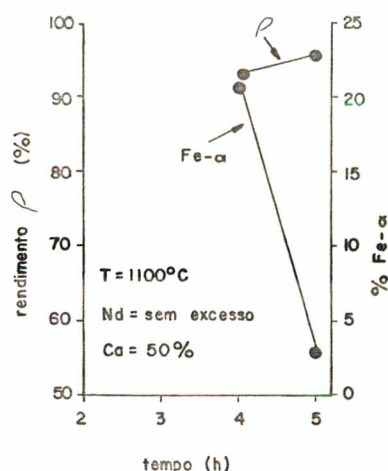


Fig. 40 - Resultado do rendimento ρ e da porcentagem de Fe- α para as ligas produzidas a 1100°C com 50% de excesso de Ca, sem excesso de Nd, com diferentes tempos de reação.

A melhor liga produzida nesse estudo das variáveis do processo, foi aquela produzida a 1100°C por 5 h com 50% de excesso de Ca e sem excesso de Nd.

5.2 - Eliminação dos Resíduos do Processo R-D

Após a reação de redução-difusão, a liga está envolvida pelos resíduos do processo de redução. Esses resíduos são principalmente CaO , Nd_2O_3 e Ca metálico que não tenha sido

utilizado pela reação. A retirada desses resíduos envolve um passo de lavagem com água e, em seguida, uma lixiviação ácida.

5.2.1 - Lavagem com água

Foi utilizada a liga produzida a 1100°C por 5 horas com 50% de excesso de Ca e sem excesso de Nd.

A massa da liga a ser lavada foi desintegrada em um moinho de aço inox tipo planetário, com um cilindro em seu interior, até obter-se tamanho de partícula na faixa de $105\ \mu\text{m}$ a $38\ \mu\text{m}$, por peneiramento. O tamanho de partícula, medido pelo método ótico descrito no item 4.2.4, foi de $14\ \mu\text{m}$ em média. Essa diferença de tamanho de partícula encontrada entre os dois métodos, deve-se ao fato de que as partículas menores aglomeram-se formando grumos devidos à magnetização espontânea das mesmas, como pode ser observado na fig. 41. O pó retido após a peneira $38\ \mu\text{m}$ não foi utilizado para a lavagem porque é facilmente arrastado pela água e oxida facilmente.

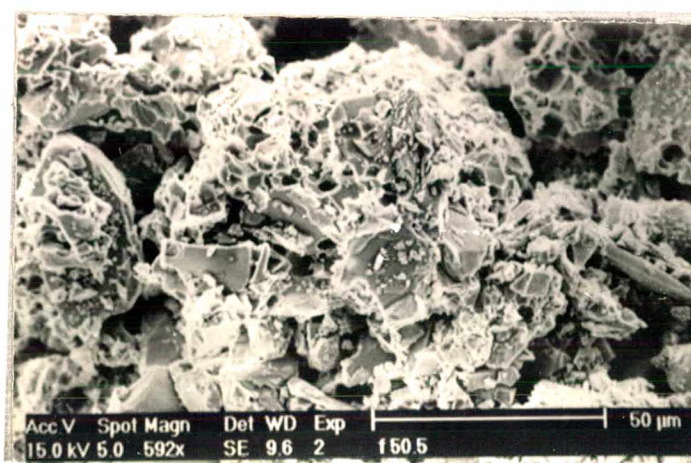


Fig. 41 - Pó aglomerado após a trituração da liga R-D.

Durante a lavagem ocorre uma diminuição do tamanho de partícula, decorrente da reação de hidratação do CaO . Essa reação promove a retirada do Ca eficazmente na forma de Ca(OH)_2 . O teor de oxigênio, no entanto, permanece elevado. A tabela 12 apresenta os resultados da análise química de Ca e oxigênio presentes na liga lavada com água, com e sem lixívia ácida, após sinterização a 1080°C por 1 hora. Também são apresentados os tamanhos de partícula medidos em cada etapa. O valor de oxigênio para a amostra com lixívia está de acordo com o medido via metalografia quantitativa, considerando a porcentagem de Nd_2O_3 medida, que foi de 12%, correspondendo a 6588 ppm de oxigênio. Observa-se que, com a lixívia, há uma perda acentuada de Nd. Pelos resultados apresentados na tab. 12, pode-se dizer que a etapa de lixiviação foi essencial para a redução dos óxidos de Ca e de Nd.

Elemento	Sem lixívia	Com Lixívia	Após R-D (% peso)
Ca (EDS) (ppm)	8400	2600	39,5
Oxigênio (WDS) (ppm)	8310	6770	—
Nd (EDS) (% peso)	35,96	30,23	24,87
Tamanho de partícula (μm)	8,92	7,90	—

Tab. 12: Resultados da análise química de amostras após lavagem em água, com e sem lixívia ácida e sinterizadas a 1080°C por 1 hora e tamanhos de partícula após cada etapa.

Por causar tal redução no teor de oxigênio presente na liga, a etapa de lixívia é uma etapa essencial. A presença de óxidos no ímã provoca uma redução na coercividade do mesmo.

Segundo a European Patent Application 0 126 80 2 [58], o teor de Ca residual deve ser de 2000 ppm, e, portanto, o valor encontrado nesse trabalho está um pouco acima desse nível. O teor de oxigênio, no entanto, está dentro do citado pela literatura [27].

A composição química final do pó da liga produzida a 1100°C por 5 horas com 50% de excesso de Ca, medida com EDS, é apresentada na tabela 13. O teor de B para essa liga, medido com WDS, foi de 1,38% em peso, sendo que o da liga teórica é de 1,32% em peso.

Liga	Nd	Fe	Relação Fe/Nd
	% em peso		
R-D *	30,23	69,77	2,31
Padrão **	32,62	67,38	2,07
Teórica ***	33,45	66,55	1,99

* 1100°C , 5 horas, 50% excesso de Ca, sem excesso de Nd;

** Fundida - Johnson Matthey; *** $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

Tab. 13: Composição química da liga R-D obtida nesse trabalho e das ligas padrão e teórica.

5.2.2 - Lavagem com EDTA

Como meio de lavagem alternativo foi utilizado o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Esse ácido forma complexos

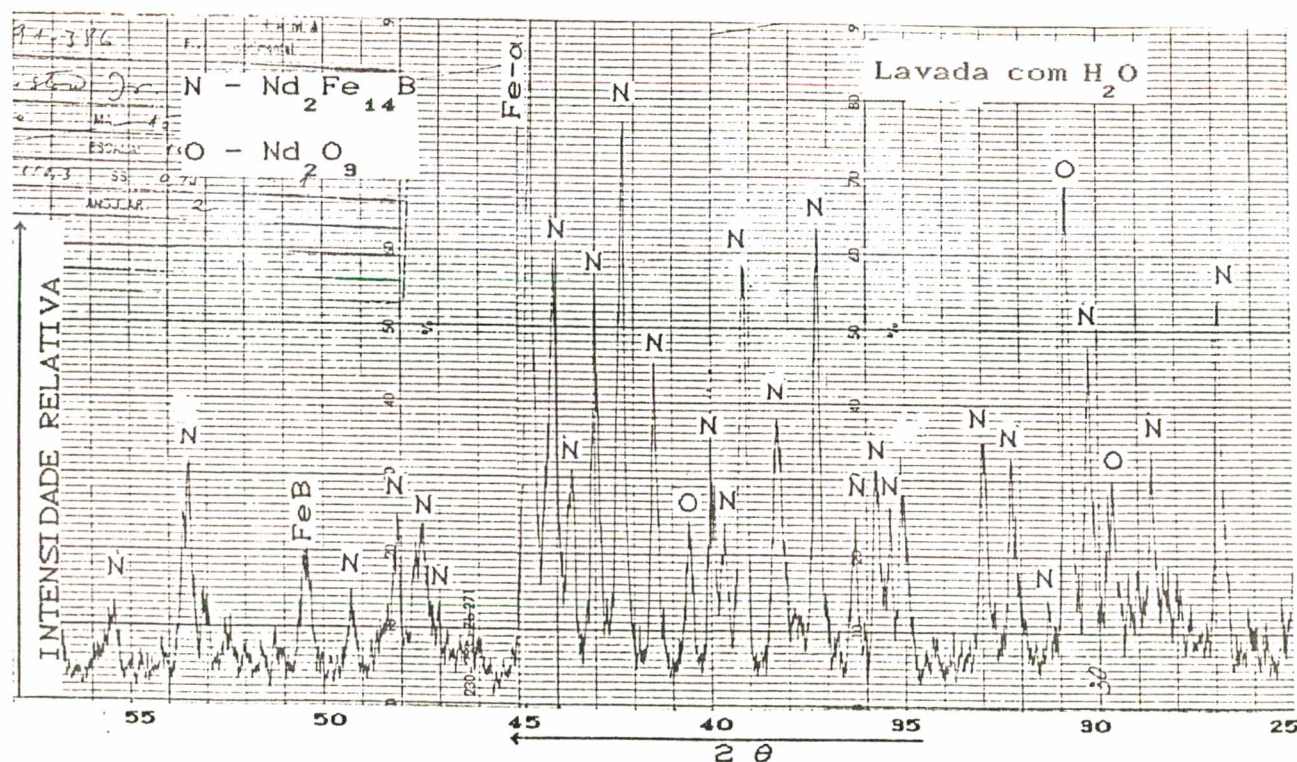
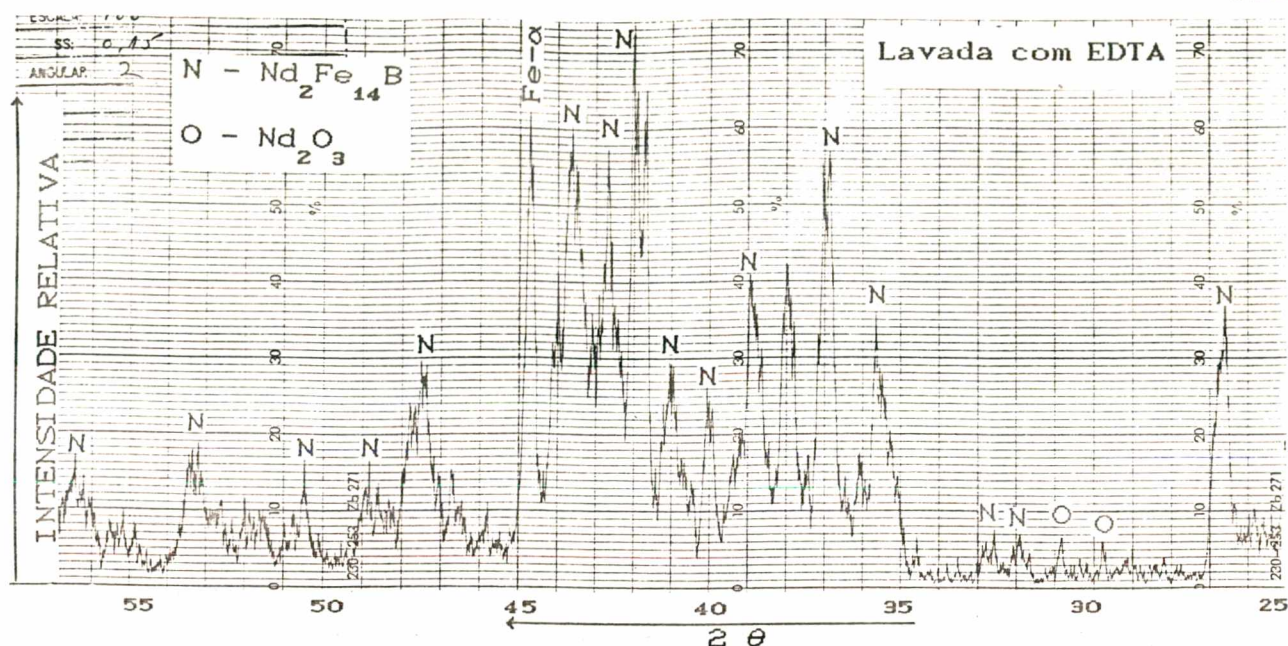
solúveis em H_2O , extremamente estáveis, com a maioria dos metais, inclusive com os alcalino-terrosos (Ca, Sr, Ba, Ra). A preparação do EDTA é feita a partir do sal dihidrogenoetilenodiaminotetracético de dissódio que, em solução aquosa, fornece o íon H_2Y^{2+} , que tem a propriedade de complexar íons do tipo M^{n+} , segundo a reação



A molécula do complexante EDTA pode ser vista na fig. 22.

A lavagem com EDTA foi realizada com a liga produzida a $1050^{\circ}C$ por 4 horas com 50% de excesso de Ca e 10% de excesso de Nd, no mesmo sistema em que foi realizada a lavagem com H_2O . Foi utilizado o mesmo tempo de lavagem em ambos os casos.

As difrações de raio-x para as ligas lavadas respectivamente com EDTA e com H_2O são mostradas nas figs. 42a e b. O padrão de difração entre ambas apresenta diferenças, surgindo alguns picos difratados, os quais não foram identificados. O pico de óxido de Nd praticamente não é observado na amostra lavada com EDTA. Observa-se a presença de um pico difratado na posição do pico de CaO, mas como pode ser observado na tabela 14, a análise do pó dessa liga acusa um teor muito baixo do mesmo. Nesse caso, tal pico difratado deve ser referente a uma fase, que não foi identificada. Na liga lavada com H_2O , o pico de Nd_2O_3 é de intensidade relativa alta, como era esperado, dadas as condições em que foi produzida. Não se observa a presença de picos correspondentes ao óxido de Ca. Levando-se em consideração que a liga não passou pela etapa de lixiviação em nenhum dos dois casos, o óxido de Nd deveria ser igual para ambas. Conclui-se então que o EDTA atuou no sentido de dissolver preferencialmente o Nd_2O_3 .



A análise da composição química com EDS, tabela 14, mostra que ainda há presença de Ca em ambas as ligas. Para a liga lavada com EDTA, a porcentagem de Ca é menor, indicando que está

sendo complexado pelo meio de lavagem, como era esperado. Há no entanto uma menor porcentagem de Nd para esse caso, sugerindo que o Nd também esteja sendo complexado, o que realmente pode ocorrer pela própria natureza do EDTA. Quanto à eliminação do óxido de Nd pelo EDTA, observada na difração de raio-x, esta ocorre devido à liberação de íons H^+ para a solução, conforme mostrado na reação acima, fazendo com que o seu pH entre na faixa ácida, dissolvendo o óxido de Nd. Nesse caso, o próprio meio de lavagem promove a lixívia ácida.

Meio de lavagem	Nd	Fe	Ca (ppm)	Relação Fe/Nd
	% em	peso		
EDTA	27,30	72,05	6500	2,64
H ₂ O	30,28	68,75	9600	2,27

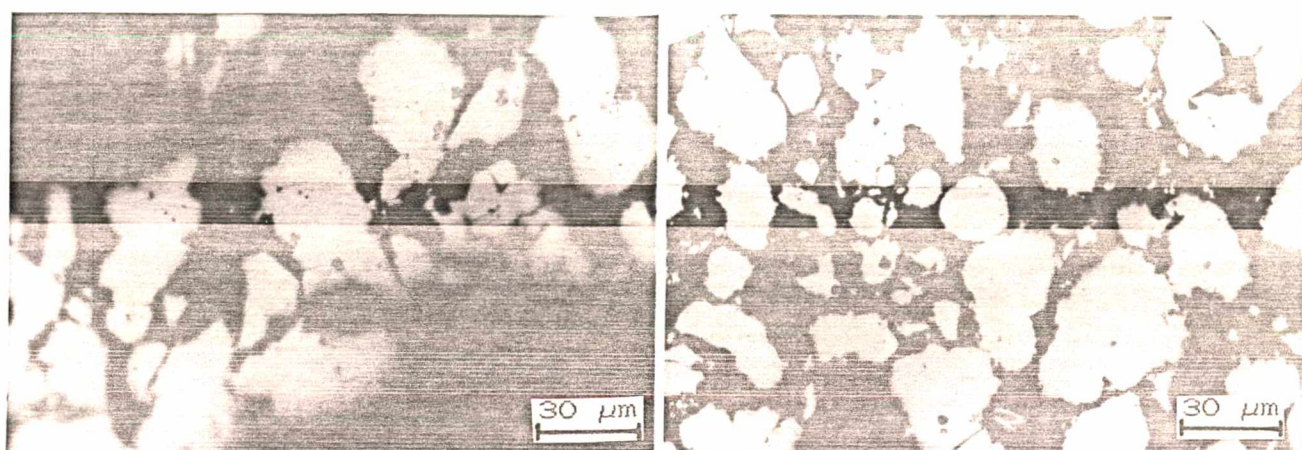
Tab. 14: Composição química das ligas lavadas respectivamente com EDTA e com H₂O, sem lixívia ácida.

O pó da liga lavada com água apresentou, após lixívia ácida, o mesmo teor de Ca que o pó da liga lavada com EDTA sem lixívia. Esse ainda é um teor alto, indicando que o tempo de lavagem não foi adequado.

A lavagem com EDTA provocou um desvio de composição, não sendo aconselhável seu uso da forma como foi feito nesse trabalho. Seu grande inconveniente foi a falta de um parâmetro de controle da lavagem, que no caso da água é feito com base no pH. Não foram feitas medidas do teor de oxigênio nos pós após a lavagem. Essa medida forneceria um outro parâmetro de comparação entre os dois

processos, permitindo uma conclusão definitiva sobre sua utilização. A lavagem com água apresentou melhores resultados, considerando as análises realizadas.

As figs. 43a e b mostram a metalografia dos pós lavados com água e com EDTA.



a-) Lavado com EDTA

b-) Lavado com H_2O

Fig. 43 - Metalografia dos pós da liga R-D lavados em meios diferentes.

5.3 - Moagem

Após a lixiviação, o pó foi submetido a uma etapa de moagem para verificar seu desempenho, até atingir tamanho de partícula na faixa de 5 - 10 μm , para então ser utilizado na etapa seguinte do processamento de ímãs, ou seja, na compactação.

Utilizou-se um moinho de aço inox tipo planetário, com esferas de aço inox como elementos de moagem. Foi utilizada uma massa de 10 g da liga produzida a 1100°C por 5 horas com 50% de excesso de Ca e sem excesso de Nd, que foi a melhor liga

produzida. A fig. 44 mostra o tamanho de partícula em função do tempo de moagem. A fig. 45 mostra a distribuição de partículas do pó após lixiviação, medida pelo método laser. O tamanho médio de partícula foi de $44,86 \mu\text{m}$. Pelo método ótico descrito no item 4.2.4, o tamanho médio foi de $14,73 \mu\text{m}$. Essa diferença de tamanho médio de partículas entre os dois métodos é provavelmente devida ao fato de que as partículas menores formam aglomerados, como já descrito no item 5.2.1 e mostrado na fig. 41.

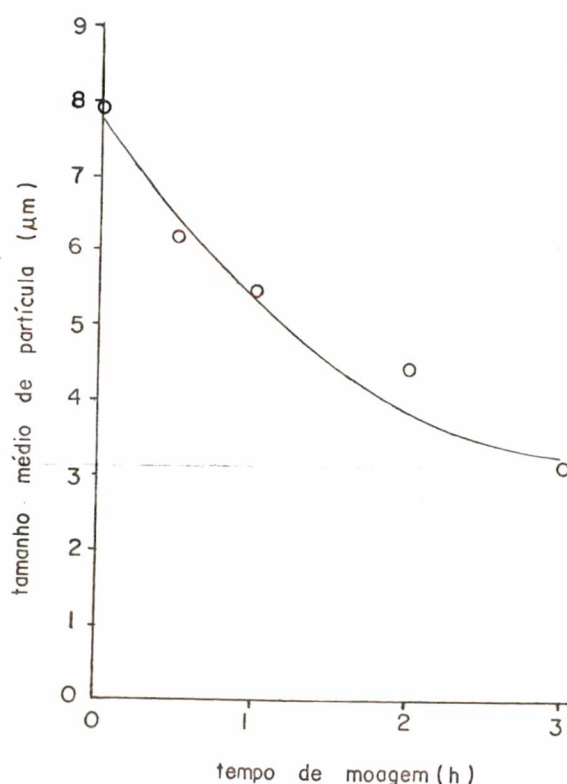


Fig. 44 - Variação do tamanho de partícula com o tempo de moagem em moinho planetário.

Após uma hora de moagem o pó atinge tamanho de partícula da ordem de $5 \mu\text{m}$, já estando na faixa requerida para compactação.

O teor de oxigênio medido em amostras sinterizadas a 1080°C por uma hora a partir de pós com tamanho de partícula de $8 \mu\text{m}$, foi de 6770 ppm.

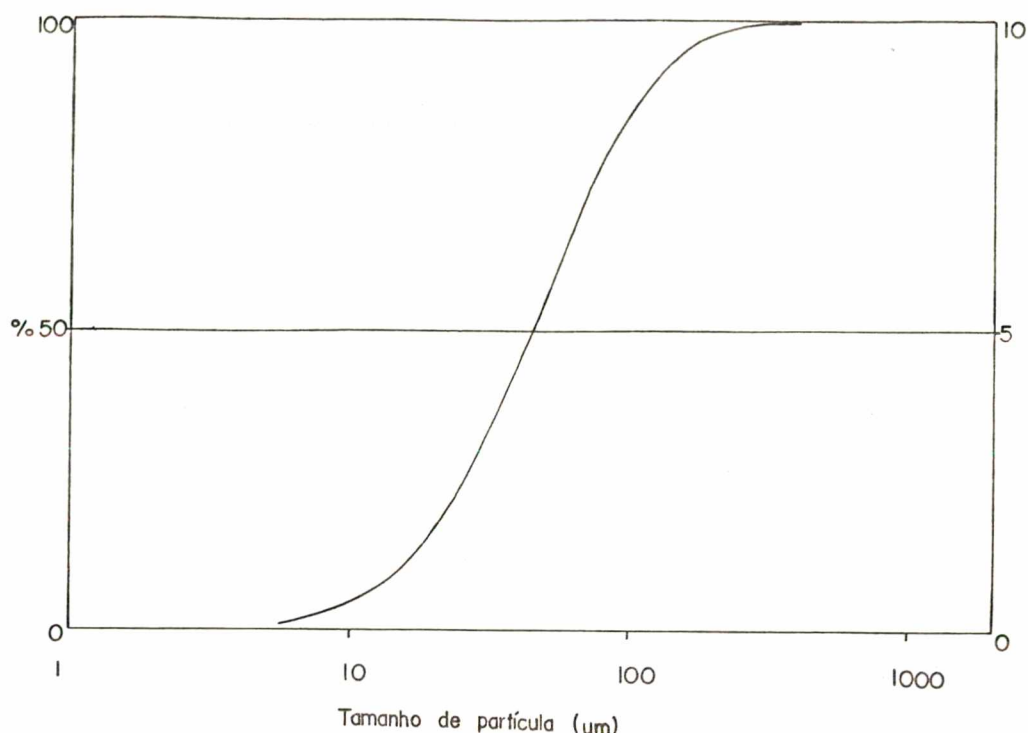


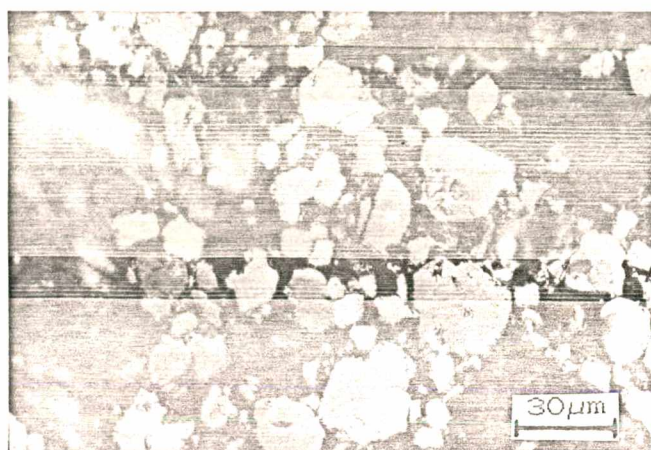
Fig. 45 - Distribuição granulométrica do pó da liga R-D após lixiviação ácida.

As figs. 46a, b, c e d, mostram as micrografias dos pós obtidos com diferentes tempos de moagem.

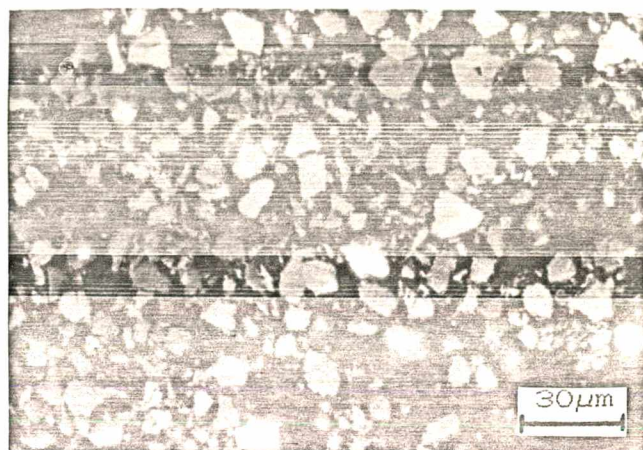
5.4 - Sinterização

Para verificar a microestrutura após sinterização do pó produzido com 5 horas, fez-se uma sinterização experimental.

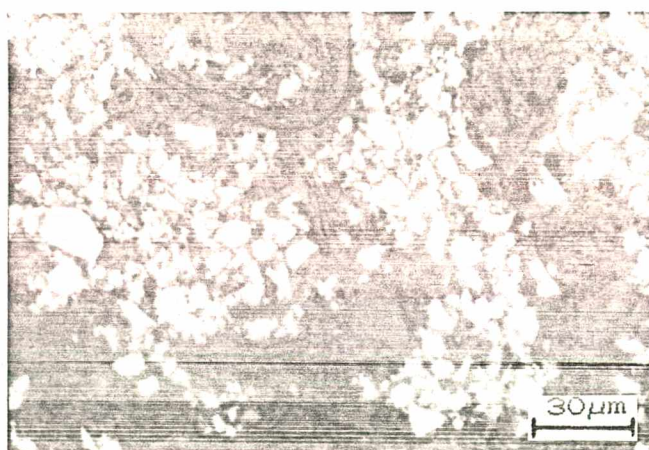
Foi utilizado pó com tamanho de partícula de 8 μm e pressão de compactação de 200 MPa sob campo magnético. Durante a compactação o pó estava umedecido com tolueno para prevenir oxidação durante sua manipulação. Sob tais condições, os resultados não foram satisfatórios sob o ponto de vista de densidade, mas foi possível verificar a microestrutura resultante.



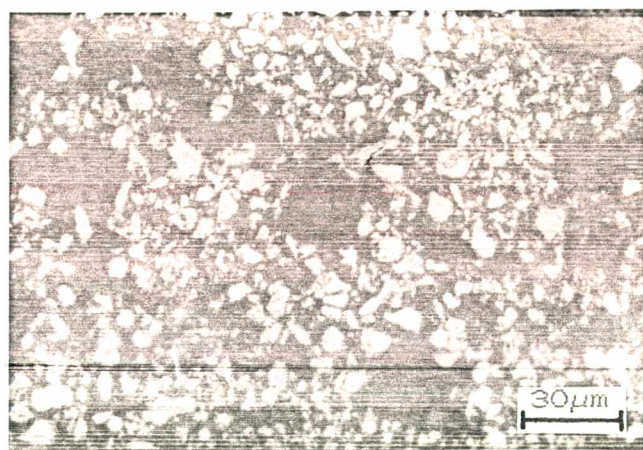
a-) Após lavagem e lixiviação



b-) 1 hora



c-) 2 horas



d-) 3 horas

Fig. 46 - Micrografias do pó da liga R-D após diferentes tempos de moagem.

A amostra sinterizada a partir do pó lixiviado apresentou uma densidade 12% acima da obtida a partir de pó não lixiviado. A fig. 47 mostra uma micrografia da amostra mais densa. Observam-se as fases ϕ , η e Nd. Estima-se que a fase rica em Nd esteja presente com uma porcentagem inferior à esperada, em relação à da liga padrão. Isto deve-se ao fato de que a relação Fe/Nd é maior para a amostra sinterizada a partir do pó da liga R-D. Pesquisadores da Crucible Mat. Co. [31] admitem que se possa

sinterizar ligas com um teor menor de Nd, mas sugerem que nesse caso seja utilizada uma temperatura de sinterização maior, para que haja uma certa quantidade de fase líquida, permitindo uma melhor sinterização. O tamanho de grão da fase ϕ foi em média de 30 μm , estando em concordância com o encontrado por Ma e Krause [31], para 1080°C. Verificou-se que houve um aumento em relação ao tamanho de grão do pó utilizado. Este resultado está de acordo com o encontrado por G. Schneider [12]. A dureza da fase ϕ ficou em média em 740 HV_{15g}. O teor de óxidos medido pelo método ótico foi 12%, correspondendo a 6580 ppm de oxigênio, enquanto que o medido via WDS foi de 6770 ppm.



Fig. 47 - Microestrutura da amostra sinterizada a 1080°C por 1 hora.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

6.1 - Conclusões

- 1 - Foi possível obter a liga ternária Nd-Fe-B via R-D, de composição próxima a da teórica, com uma relação Fe/Nd igual a 2,31, utilizando-se as condições - 1100°C por 5 horas, com 50% de excesso de Ca e sem excesso de Nd.
- 2 - O rendimento, com base na composição química foi de 96,23% em relação ao padrão.
- 3 - A relação de fases para a melhor liga foi de 90% de ϕ , 6% de η , 1% de fase rica em Nd e 3% de Fe- α .
- 4 - Foi possível fazer a retirada dos resíduos da reação R-D utilizando-se lavagem com H₂O neutra em atmosfera de argônio, seguida de uma lixívia ácida, obtendo-se um teor de oxigênio de 6770 ppm e 2600 ppm de Ca, após sinterização.
- 5 - A lavagem com EDTA mostrou-se adequada para a redução do teor de Ca. Essa redução ocorreu por

um efeito concorrente de lixiviação e complexação do Ca. No entanto, houve um desvio de composição, aumentando a relação Fe/Nd, devido ao efeito citado acima. O controle do processo foi difícil e foi feito por tempo de lavagem, o que não é conveniente.

- 6 - Não foi possível utilizar-se pó com tamanho de partícula menor do que 38 μm para a lavagem.
- 7 - A lixiviação ácida com ácido acético 10% vol, foi essencial na eliminação dos óxidos remanescentes no pó da liga após a lavagem com H_2O .
- 8 - O moinho planetário utilizado mostrou-se adequado permitindo baixa absorção de oxigênio pelo pó durante a moagem.
- 9 - A microscopia ótica aliada a difração de raio-x, mostrou-se uma técnica indispensável para a avaliação das fases presentes nas ligas produzidas.
- 10 - Pelo resultado da sinterização, é importante adicionar-se uma liga rica em Nd para correção da composição química, da mesma forma como é feito no caso da liga padrão.

6.2 - Sugestões de Continuidade

- 1 - Produzir ligas em temperaturas entre 1100°C e 1200°C , por 5 horas com 50% de excesso de Ca e sem excesso de Nd, para permitir melhor homogeneização da mesma, procurando eliminar todo o Fe- α remanescente.
- 2 - Utilizar tamanho de partícula de pó de Fe menor.
- 3 - Avaliar o melhor procedimento de desintegração da liga, se com água ou desintegração mecânica, medindo o teor de oxigênio absorvido.
- 4 - Na lavagem com água, fazer o controle do pH com fenolftaleína.
- 5 - Otimizar a etapa de lavagem utilizando ácido glicólico para remoção mais eficaz do Ca.
- 6 - Obter ligas com composição dentro do campo bifásico ϕ + fase rica em Nd, eliminando a fase η .
- 7 - Fazer sinterizações sistemáticas, variando-se o tamanho de partícula, sem adição de liga rica em Nd, medindo-se a porcentagem de cada fase e as propriedades magnéticas.

B I B L I O G R A F I A

1. HERBST, J. F., *Reviews of Modern Physics*, 63 (4), 819 - 882, 1991
2. FALCONNET, P., "Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications, 15 - 23, 1984.
3. WINKLER, H., "Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications, 25 - 28, 1984..
4. SAGAWA, M., HIROSAWA, S., YAMAMOTO, H., FUJIMURA, S., MATSUURA, Y., *Japanese Journal of Applied Physics*, 26 (6), 785 - 800, 1987.
5. EBERHARD, A., REPPPEL, G. W., RODEWALD, W., WARLIMONT, H., *The International Journal of Powder Metallurgy*, 25 (4), 319 - 335, 1989.
6. CULLITY, B. D., "Introduction to Magnetic Materials", Massachusetts, Addison - Wesley, 1972.
7. ORMEROD, J., *Journal of The Less-Common Metals*, 111, 49 - 69, 1985.
8. KOON, N. C., DAS, B.N., *Applied Physics Letters*, 39, 84, 1981.

9. STADELMAIER, H. H., ELMASRY, N. A., CHENG, S., *Materials Letters*, 2, 169, 1983.
10. SAGAWA, M., FUJIMURA, S., TOGAWA, N., YAMAMOTO, H., MATSUURA, Y., *Journal of Applied Physics*, 55 (6), 2083 - 2087, 1984.
11. SCHMIDT, F., RODEWALD, W., "Relatório - Vacuumschmelze GmbH".
12. SCHNEIDER, G., "Konstitution Und Sinterverhalten Von Hartmagnetwerkstoffen Auf Fe-Nd-B-Basis", Dissertation, Universität Stuttgart, 1988.
13. SCHNEIDER, G., HENIG, E. T., PETZOW, G., STADELMAIER, H. H., *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 77, 755 - 761, 1986.
14. STADELMAIER, H. H., ELMASRY, N. A., LIU, N. C., CHIENG, S. F., *Materials Letters*, 2 (5), 411 - 415, 1984.
15. TSAI, D. S., CHIN, T. S., HSU, S. E., HUNG, M. P., *IEEE Transactions on Magnetics*, 23 (5), 3607 - 3609, 1987.
16. CROAT, J. J., HERBST, J. F., LEE, R. W., PINKERTON, F. E., *Applied Physics Letters*, 44 (1), 148 - 149, 1984.
17. BUSCHOW, K. H. J., DE MOOIJ, D. B., VAN NOORT, H. M., *Philips Journal Research*, 40, 227 - 238, 1985.
18. BUSCHOW, K. H. J., DE MOOIJ, D. B., DAAMS, J. L. C., VAN NOORT, H. M., *Journal of The Less-Common Metals*, 115, 357 -

365, 1986.

19. MATSUURA, Y., HIROSAWA, S., YAMAMOTO, H., FUJIMURA, S., SAGAWA, M., OSAMURA, k., *Japanese Journal of Applied Physics*, 24 (8), L635 - L637, 1985.
20. HADJIPANAYIS, G. C., LAWLESS, K. R., DICKERSON, R. C., *Journal of Applied Physics*, 57 (1), 4097 - 4099, 1985.
21. FIDLER, J., "5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Part II", 363 - 377, 1987.
22. DURST, K. D., KRONMULLER, N., SCHNEIDER, G., "5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Part II", 209 - 225, 1987.
23. BUSCHOW, K. H J., *Materials Science Reports*, 1, 1986.
24. PAN, S., JIA, R., LIU, Y., MA, R., PING. J., "5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Part II", 419 - 426, 1987.
25. FIDLER, J., *IEEE Transactions on Magnetism*, 23 (5), 2106 - 2108, 1987.
26. SCHNEIDER, G., HENIG, E. T., STADELMAIER, H. H., PETZOW, G.,

- "5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Part 11", 347 - 362, 1987.
27. HERGET, C., "8th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications", 407 - 422, 1985.
 28. AHMAD, A., MCGUINNESS, P. J., HARRIS, I. R., *IEEE Transactions on Magnetics*, 26 (5), 2625 - 2627, 1990.
 29. LEMARCHAND, D., VIAL, F. HAUET, A., LABULLE, B., VIGIER, P., *IEEE Transaction on Magnetics*, 26 (1), 253 - 256, 1990.
 30. OGILVY, A. J. W., GREGAN, G. P., DAVIES, H.A., "Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications", 93 - 97, 1984.
 31. MA, B. M., KRAUSE, R. F., "5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Part 11", 141 - 148, 1987.
 32. CHUANG, Y. C., WU, CH., CHANG, Y. C., MAO, L., BOER, F. R., "9th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications", 635 - 641, 1987.
 33. SCHNEIDER, G., LANDGRAF, F. J. G., MISSEL, F.P., *Journal of The Less-Common Metals*, 153, 169 - 180, 1989.
 34. HERGET, C., DOMAZER, H. G., *Goldschmidt Informiert*, 35, 13 -

32, 1975.

35. KENEDY, D., "Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications", 41 - 48, 1984.
36. ZHOU, S. X., LI, D., SHUAI, R. J., 9th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, 339 - 345, 1987.
37. PRAMANIK, P., AKHZAR, M. A., Materials Science Forum, 30, 173 - 176, 1988.
38. JONES, F.G., "9th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Part I", 737 - 752, 1987.
39. GUILHERME, E. G., PASCHOAL, J. O. A., "9^o CBCIMAT", 392 - 395, 1990.
40. EUROPA, "European Patent Application O 237 587. Method For Producing a Rare Earth Alloy". NAOYUKI, I., TAKAKI, H., SETSUO, F., Sep 23, 1987.
41. WENDHAUSEN, P. A. P., "Tecnologia de Produção de Ímãs SmCo₅", DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UFSC, 1990.
42. ADLER, E., REPPPEL, G.W., RODEWALD, W., The International Journal of Powder Metallurgy, 25 (4), 319 - 335, 1989.
43. ORMEROD, J., The International Journal of Powder Metallurgy,

25 (3), 197 - 205, 1989.

44. HARRIS, I. R., NOBLE, C., BAILEY, T., *Journal of The Less-Common Metals*, 10, 1 - 14, 1985.
45. SCHIEFLER F^O, M. F. O., RISTOW JR., W., KLEIN, A. N., "3^O Seminário Sobre Materiais Magnéticos da ABM", 53 - 73, 1991.
46. HARRIS, I. R., *Comunicação Verbal*.
47. LANDGRAF, F. J. G., MISSEL, F. P., "7^O CBCIMAT", 111 - 114, 1986.
48. STADELMAIER, H. H., LIU, N. C., *Materials Letters*, 4, 304 - 306, 1986.
49. RAMESH, R., THOMAS, G., MA, B. M., *Journal of Applied Physics*, 64, 6416 - 6423, 1988.
50. ROADWALD, W., *Journal of The Less-Common Metals*, 111, 77 - 81, 1985.
51. McGUINNESS, P. J., WILLIAMS, A. J., HARRIS, I. R., ROZENDAAL, E., ORMEROD, J., *IEEE Transactions on Magnetics*, 25 (5), 3773 - 3775, 1989.
52. TOKUNAGA, M., MEGURO, N., ENDOH, M., TANIGAWA, S., HARADA, H., *IEEE Transactions on Magnetics*, 21, 1964, 1985.

53. HAHN, R., RETELSDORF, H. J., "Nd-Fe Permanent Magnets: Their Present and Future Applications", 49 - 55, 1984.
54. SCHATT, W., "Pulvermetallurgie Sinter und Verbundwerkstoffe", VEB - Verlag-Spring, 1979.
55. CECH, R. E., *Journal of Metals*, 26, 32 - 35, 1974.
56. KRISHNAN, T. S., GOUPTA, C. K., "Rare Earth Extraction, Preparation and Applications: Symposium", 389 - 401, 1988.
57. HENIG, E. T., SCHNEIDER, G., STADELMAIER, H. H., *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 78, 818 - 820, 1987.
58. EUROPA, "European Patent Application 0 126 802. Process for Production Magnetic Materials", Yamamoto, H., Sagawa, M., Fujimura, S. H., Matsuura, Y., dec. 5, 1984.